

Ezequiel Burkarter

**Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de
*Politetrafluoretileno***

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner

Curitiba
2010

Resumo

Devido às muitas aplicações, que passam pela biotecnologia, eletrônica orgânica, indústria automotiva e de tintas, muitas pesquisas sobre a molhabilidade de superfícies têm sido desenvolvidas. A molhabilidade é, basicamente, uma propriedade que indica o quanto um líquido pode se espalhar sobre uma superfície. Do ponto de vista macroscópico a molhabilidade está ligada ao comportamento do ângulo de contato entre a linha tangente à gota de um líquido depositado sobre uma superfície e a linha horizontal que compreende a superfície. As superfícies de interesse neste trabalho são as superfícies superhidrofóbicas, cujos ângulos de contato são superiores a 150 graus. No presente trabalho são apresentados os resultados com a estruturação de superfícies de Politetrafluoretileno (PTFE) sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor), por meio de eletrospray e aerospray. Os ângulos de contato obtidos chegam a 174 graus para amostras produzidas por eletrospray e 150 graus em deposições com aerógrafo. Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM) das amostras produzidas por eletrospray mostram que a superfície apresenta micro/nanoestruturas hierarquicamente organizadas, exibindo inclusive comportamento fractal. Estudos realizados por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) mostraram, ainda, que a superfície superhidrofóbica produzida é inerte a alguns tipos de reagentes usados em biologia e biotecnologia. Estes resultados indicam a potencialidade de aplicação deste tipo de superfície também em trabalhos na área de sensores químicos ou culturas biológicas em solução aquosa. Além disto, o caráter levemente oleofílico da superfície possibilita um avanço no desenvolvimento de estruturas para separação de água e óleo. Análises do comportamento térmico do PTFE, por meio de ensaios de TGA e DTA, revelaram que o tratamento térmico para a obtenção da superhidrofobicidade pode ocorrer em temperaturas mais baixas que as indicadas comercialmente. O estudo da dinâmica de movimento de gotas de água sobre as superfícies superhidrofóbicas de PTFE, mostrado neste trabalho, apresenta uma abordagem experimental nunca antes vista. Tais estudos indicaram que a dissipação de energia mecânica no movimento de gotas sobre estas superfícies está essencialmente associada à viscosidade do fluido. Detalhes do tipo de movimento desenvolvido por de gotas em superfícies superhidrofóbicas também são apresentados. As perspectivas associadas aos resultados apresentados por este trabalho como um todo acrescentam avanços significativos na estruturação de superfícies superhidrofóbicas e no estudo da dinâmica de movimento de gotas, área também importante no desenvolvimento de chips para a indústria bioquímica.

Abstract

The technological applications and scientific concepts employed in wetting phenomena have motivated a wealth of investigations. Basically, the wetting involves the spreading of a liquid over a surface measured by a quantity called the contact angle (θ) liquid/surface. If the contact angle (θ) is greater than 90 degrees and the surface does not wet. This is a hydrophobic surface. For contact angles smaller than 90 degrees, the surface is called hydrophilic. In this work the superhydrophobic surfaces are studied, of which contact angles are higher than 150 degrees. Excellent results as far as the contact angles are concerned are shown for deposition of superhydrophobic PTFE (polytetrafluoroethylene) films on FTO (fluorine doped tin oxide) coated glass slides. This deposition was performed employing electrospray and aerospray techniques, using a commercial PTFE particle suspension in water. Water contact angles measurements confirm the superhydrophobic character in the samples produced by aerospray ($\theta = 150$ degrees) and electrospray ($\theta = 150$ degrees). Also Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) analysis show the presence of typical rough micro/nanostructure hierarchically organized. X-ray photoelectron spectroscopy measurements confirm that aqueous solutions can flow or remain on the superhydrophobic PTFE surface without contamination. These results indicate that superhydrophobic PTFE can be applied in lab-on-a-chip and multi-sensor technology as well as in aqueous solution of biological cultures. Moreover, the slightly lipophilic character of superhydrophobic PTFE surface enables the development of devices for separation of small amounts of water and oil. Thermogravimetric (TGA) and Differential Thermal Analyses (DTA) show that it is possible to perform the thermal treatment at lower temperatures than those indicated by the manufacturer. The study of water droplets motion on superhydrophobic PTFE, shown at this work, presents a never before seen experimental approach. The dissipative effect on droplet movement is associated to viscosity. Details of droplet motion dynamics on superhydrophobic surfaces are also presented. The superhydrophobic PTFE surface presented add significant advances in this area. Such advances can attract lot of interest in academia or/and in industry.

Agradecimentos

Meus agradecimentos são devidos ao meu orientador Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner. Ao longo dos últimos seis anos eu tive o privilégio de trabalhar com um dos pesquisadores mais brilhantes que já conheci. O entusiasmo, firmeza, visão e sabedoria com que coordenou os trabalhos indicaram que o Prof. Wido pode ser considerado o modelo de orientador e pesquisador que espero ser um dia.

Ao concluir este trabalho, lembro-me da obra de Thomas Khun, “*A Estrutura das Revoluções Científicas*”, e penso que meu orientador me ajudou a encarar a pesquisa e o ensino de uma forma diferente. Ao invés de uma visão de mera continuidade, ou de convergência de práticas e métodos, a realização deste trabalho me fez encarar a pesquisa e o ensino como instrumentos de inovação e transformação de realidades.

Também agradeço ao Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul que também se transformou em uma referência para mim, pois é um dos físicos mais completos que já conheci. O Prof. Cyro atuou como um co-orientador e, além de proporcionar um ganho substancial para o trabalho, fez com o espírito crítico do autor fosse tremendamente aprimorado. Não bastasse isso, o Prof. Cyro tornou-se um grande camarada nesta jornada, motivando, tirando dúvidas e até oferecendo desafios para uma continuidade.

Outro agradecimento é devido aos colegas mais diretos de laboratório, Leonardo Berlim Scheneider, Raisia Jakubiak e Luiz “Babu”. Estes colegas, sempre armados de muita criatividade, deram contribuições muito importantes, tornaram-se agentes provocadores, sempre questionando sobre o limite de funcionamento dos equipamentos, de métodos ou de mesmo de resultados. Mais do que isso, foram verdadeiras amizades que construí ao longo do trabalho. Ao Leonardo, devo ainda dizer que se tornou um companheiro de verdade em horas difíceis, horas agradáveis e claro, divertidíssimas, seja no laboratório, no *Burger King* ou na oficina mecânica.

Agradeço ainda pela amizade e companheirismo do Armando Heilmam, que desde 1999 tem sido quase um irmão. Sou muito grato pelas conversas, conselhos e até inspiração profissional. Armando é o grande camarada!

Sou muito grato aos colegas de almoço, de pesquisa e de grandes debates: Cesar Dartora e Henrique Dartora. Vocês se tornam grandes amigos durante a realização deste trabalho, além disso, o apoio oferecido pelo Cesar Dartora na parte computacional foi fundamental.

Também sou grato aos colegas da pós-graduação especialmente o Fabiano Thomazi. Desde 1999 o Fabiano tem sido companheiro de fins de semana de estudo. Este é um daqueles amigo que esteve comigo, inclusive quando os primeiros resultados deste trabalho foram obtidos.

Sou muito grato à Profa Francislea Ishikiriyama, diretora do Colégio Estadual Hasdrubal Bellegard pelo importante apoio na obtenção da licença e também no retorno à escola.

Agradeço ao Prof. Nilson Cristino da Cruz e à Profa Elidiane Rangel do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP Sorocaba pelos ensinamentos e receptividade quando da realização de medidas. Também agradeço à Rita Rangel pelas contribuições na realização de medidas.

Um agradecimento especial é devido ao Prof. Adriano William da Silva pelo apoio acadêmico e profissional. De fato sua dedicação ao trabalho na pesquisa e na educação foram inspiradores.

Agradeço aos meus sogros, Athayde e Dalcíria pelos exemplos de segurança e firmeza de propósitos. Aos meus cunhados, Luiz Fernando e Renata pelo incentivo e pela determinação que desenvolvi a partir dos exemplos de vocês.

Outro agradecimento especial é dedicado aos meus irmãos Francisco, Silverio, Ana, José e Helena. O incentivo de vocês foi fantástico, a alegria de

compartilhar idéias e a companhia de vocês é maior a cada dia. Esta conquista é nossa!

Agradeço ainda aos meus cunhados Osmar, Carlos e Izabel pelo incentivo e apoio. Aos meus sobrinhos, alguns dos quais só poderão ler esta mensagem daqui a alguns anos. Vocês tem sido uma fonte de alegria e esperança para mim.

Serei sempre muito grato à querida esposa Denise. Já me disseram que comecei a me tornar doutor no momento em que te conheci. Querida, você é a personificação da esposa virtuosa descrita por Salomão. Você é a motivação por excelência.

Finalmente, agradeço aos meus pais Arthur e Valdomira. Desde 1983, quando fui levado à escola pela primeira vez, tenho sido alvo dos seus incentivos, investimentos e principalmente orações. Se obtive esta vitória foi pela luta de vocês. Espero continuar levando comigo o que Deus me deu de melhor: os ensinamentos de vocês.

Ezequiel Burkarter

Setembro de 2010

Sumário

1 - Introdução	9
2 - Fundamentos Teóricos	14
2.1 Energia de Superfície.....	15
2.2 Superfícies Superhidrofóbicas.....	19
2.2.1 Alguns Trabalhos Realizados.....	23
2.2.2 Modelo de Wenzel.....	34
2.2.3 Modelo Cassie-Baxter.....	36
2.3 Histerese de Ângulo de Contato	37
2.4 Modelo Termodinâmico para a Superhidrofobicidade.....	39
2.4.1 Cálculo da energia relativa.....	44
3 - O Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas	50
3.1 Estruturação de Superfícies Superhidrofóbicas.....	50
3.1.1 Caracterização das superfícies.....	54
3.1.2 Ângulo de Contato.....	59
3.1.3 Tratamento Térmico.....	62
3.1.3.1 Resultados dos ensaios de tratamento térmico.....	63
3.1.4 Comparação com outras técnicas.....	66
3.1.4.1 Preparação das amostras.....	66
3.1.4.2 Resultados da Comparação.....	67
3.1.5 Comentários adicionais.....	71
4 - Produção de pó para separação entre óleo e água	73
4.1 Produção de pó para separação entre óleo e água.....	73
4.2 Teste de separação entre água e óleo.....	75
4.3 Comentários adicionais.....	76
5 - Característica não-contaminante da Superfície Superhidrofóbica	77
5.1 Condições de Análise.....	78
5.2 Resultados de Análise.....	80
5.3 Comentários adicionais.....	83
6 - Movimento de Gotas na Superfície Superhidrofóbica	84
6.1 Construção do Sistema.....	85
6.2 O Modelo de Estudo do Carrossel.....	88
6.3 Resultados das Simulações.....	91
6.4 Resultados Experimentais.....	92
6.4.1 Comportamento da Esfera Metálica.....	93
6.4.2 Movimento de Gotas no Carrossel Superhidrofóbico.....	94
6.4.3 Influência do Arraste do Ar nas Imediações da Gota.....	96
6.4.4 Influência da Viscosidade.....	96
6.4.5 O Tipo de Movimento.....	97
6.5 Comentários adicionais.....	98

7 - Conclusões	101
8 - Apêndices	107
Apêndice A – Cálculo de Dimensão Fractal.....	108
Apêndice B – Fluxograma de Simulação do Modelo Interativo.....	111
Referências	114
Anexos	121

1 - Introdução

A molhabilidade é uma importante propriedade das superfícies. Ela está associada à tendência de um líquido espalhar-se ou não sobre a superfície [1-4]. Tal propriedade é crucial não só na natureza como também em muitas aplicações, como o desenvolvimento de superfícies não contaminantes, superfícies autolimpantes, coletores de umidade, entre muitos outros. Em seu arcabouço, os estudos relativos à molhabilidade de superfícies podem englobar um conjunto de conceitos ligados a quase todos os ramos da Física.

Do ponto de vista macroscópico, a molhabilidade de uma superfície é caracterizada por um parâmetro chamado ângulo de contato (θ), que é uma medida do quanto a água pode espalhar-se sobre a superfície [1-4]. O ângulo de contato (θ) é medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície [1-4], como mostra a Figura 1.1.

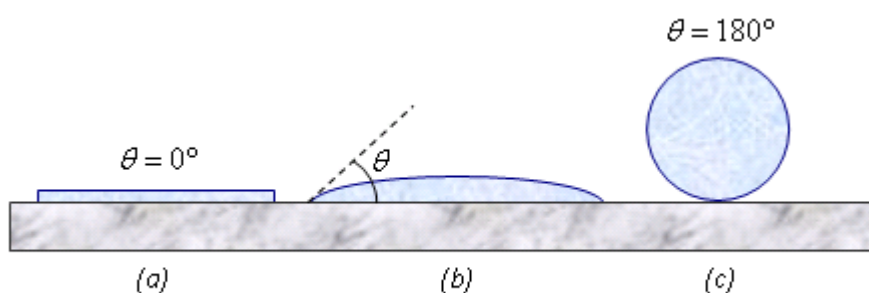


Figura 1.1: Condições de molhabilidade de uma superfície: a) superfície superhidrofílica $\theta = 0$ graus; b) superfície com molhabilidade parcial $180 > \theta > 0$ e c) superfície superhidrofóbica $\theta = 180$ graus.

No que diz respeito à água, classificamos as superfícies como hidrofóbicas quando o ângulo de contato é maior que 90 graus ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90 graus. Destacamos ainda a existência de casos extremos mostrados na Figura 1.1 [4]: quando o ângulo de contato é superior a 150 graus a superfície é chamada superhidrofóbica e quando este ângulo é zero, a superfície é chamada superhidrofílica [4-6]. Outro parâmetro associado à caracterização da

molhabilidade é a histerese de ângulo de contato, que está associada à facilidade ou dificuldade de uma gota deslizar (ou rolar) para fora de uma superfície. As superfícies superhidrofóbicas possuem baixa histerese de ângulo de contato.

Os primeiros modelos utilizados para o estudo da superhidrofobicidade de superfícies surgiram na primeira metade do Séc. XX a partir dos trabalhos de Wenzel, Cassie e Baxter [5-8]. Mas foi a partir de 1996, com a publicação dos trabalhos de Onda *et. al.* [9] e Barthlott e Neinhuis [10] que se despertou o grande interesse pelo assunto. O trabalho de Onda *et. al.* relaciona a superhidrofobicidade à existência de estruturas fractais na superfície [9]. Já o trabalho de Barthlott e Neinhuis, considerado um dos mais importantes dos últimos 40 anos, descreve a característica superhidrofóbica da folha da flor de Lottus [10]. A grande importância desses trabalhos se deve ao fato de que ambos apontaram caminhos para a estruturação de superfícies superhidrofóbicas artificialmente [6]. O interesse motivado nestes trabalhos continua muito vivo, conforme dados do *ISI Web of Knowledge*, mais de setenta por cento de publicações nessa área ocorreram entre 2006 e 2009.

De maneira geral, os trabalhos publicados ao longo dos últimos dez anos podem ser agrupados em três categorias. Em uma categoria podem ser incluídos trabalhos de modelamento teórico de superfícies superhidrofóbicas. Em outra categoria, encontram-se trabalhos ligados à descrição de superfícies superhidrofóbicas naturais. Neste grupo estão, por exemplo, os trabalhos de Barthlott e Neinhuis, já comentados anteriormente, e trabalhos que estudam a molhabilidade em plantas e animais. Na terceira categoria estão os trabalhos em que o enfoque está no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais. Em geral estes trabalhos envolvem a análise do ângulo de contato como função das características químicas e/ou geométricas das superfícies. É, também, bastante comum nestes trabalhos, a tentativa de produzir artificialmente a superhidrofobicidade de superfícies naturais, o que confere ainda mais beleza a esta área.

Independentemente do tipo de enfoque, esses trabalhos têm em comum a idéia de que a superhidrofobicidade surge da combinação de baixa energia de superfície com a estruturação de micro e nano estruturas, hierarquicamente organizadas na superfície. Os resultados das pesquisas na área de superfícies superhidrofóbicas têm despertado o interesse de áreas como: Ciência dos Materiais, Biofísica, Biologia Molecular, Mecânica, Tecnologia em Fotografia, Metalurgia, Farmácia, Agricultura, Zoologia, Ecologia e Ciências do Meio Ambiente, Imunologia, Dermatologia, Odontologia, Estudos de Petróleo e Derivados, além da indústria automotiva.

Além dos interesses ligados à ciência, questões de mercado parecem despertar grande interesse no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas. Segundo dados do *Derwent Innovations Index*, mais de 7500 patentes já foram depositadas. Boa parte das patentes é de propriedade de grupos como: Toyota, Nissan Motor CO LTD, Canon KK, Fuji Film CO LTD, Sony Corp, 3M Innovative Properties CO, Toshiba KK, Du Pont De Nemours, Nippon Telegraph and Telephone Corp, Bridgestone Corp, Hitachi Maxell KK, Mitsubishi Electric Corp, Honda Motor CO LTD, Bayer AG, Siemens AG e Basf AG.

As aplicações associadas às superfícies superhidrofóbicas passam, por exemplo, por tintas e vidros autolimpantes, o que possibilitaria a construção de arranha-céus dotados desta característica. Um para-brisa superhidrofóbico poderia aposentar o, muitas vezes, incômodo limpador. Toalhas de mesa autolimpantes podem representar uma solução para problemas corriqueiros em restaurantes. Entretanto, conforme será apresentado adiante, mesmo diante da quantidade de trabalhos publicados na área da superhidrofobicidade, a maioria dos métodos de produção deste tipo de superfície ainda faz uso de técnicas complicadas e, portanto, esta área ainda carece de avanços.

Na Universidade Federal do Paraná (UFPR), pesquisas nesta área tiveram início há cerca de quatro anos, a partir de uma colaboração com o Grupo de Plasmas Aplicados da UNESP de Sorocaba. Dentre os trabalhos realizados, destacam-se uma dissertação de mestrado [4], defendida recentemente na Pós-Graduação em Física da UFPR, e a publicação de vários

artigos em colaboração com esse grupo [11-13]. Manifestando uma continuidade de trabalhos anteriores, este trabalho tem como objetivo de, por meio das características do Politetrafluoretileno (PTFE), a estruturação de superfícies superhidrofóbicas por meio das técnicas de eletrospray e aerospray, indicando algumas possibilidades de aplicações.

As técnicas desenvolvidas neste trabalho oferecem a possibilidade de desenvolvimento de um mecanismo de padronização seletiva de superfícies, condição em a deposição do material é feita em apenas algumas regiões do substrato. Esta deposição localizada permite a formação de padrões superhidrofóbico/hidrofílico que podem ser utilizados, por exemplo, na arquitetura de dispositivos destinados a aplicações que passam pela optoeletrônica, na formação de trilhas ou figuras, ou ainda pela microfluídica, onde fluidos podem ser movimentados em canais microscópicos.

Para a apresentação do desenvolvimento do trabalho, esta tese foi estruturada na forma de capítulos. No Capítulo 2 é feita uma apresentação dos fundamentos teóricos e conceituais ligados ao estudo da superhidrofocidade bem como dos modelos teóricos utilizados em simulações e análises destes fenômenos. Também no Capítulo 2, é feita uma exposição do estado da arte nas pesquisas ligadas ao desenvolvimento e arquitetura de superfícies superhidrofóbicas. A idéia geral deste capítulo é mostrar o caráter atual e interdisciplinar das pesquisas realizadas na área da molhabilidade, particularmente no caso da superhidrofobicidade.

O Capítulo 3 apresenta a idéia central contida neste trabalho, o desenvolvimento da superfície superhidrofóbica de politetrafluoretileno (PTFE). São apresentados os métodos de estruturação da superfície, bem como as técnicas de caracterização. Os resultados, também mostrados no Capítulo 3, indicaram a viabilidade das hipóteses consideradas quando do uso das técnicas de eletrospray e aerospray e viabilizaram o estudo de algumas aplicações das superfícies superhidrofóbicas de PTFE, mostradas nos capítulos seguintes.

Manifestando o caráter atual do estudo da molhabilidade, o Capítulo 4 apresenta um estudo de conceito de material que pode ser utilizado com sucesso em processos de separação entre água e óleo. Este material combina a superhidrofobicidade do PTFE depositado por aerospray com a hidrofiliabilidade do vidro.

Outra aplicação da superfície superhidrofóbica de PTFE, retratada no Capítulo 3, é apresentada no Capítulo 5. Desta vez o caráter autolimpante da superfície é estudado mediante exposição da superfície a agentes químicos e biológicos utilizados no ELISA (iniciais do inglês *Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay*).

Finalmente, no Capítulo 6, é apresentado um estudo do movimento de gotas de água na superfície superhidrofóbica de PTFE. Este estudo, batizado de *projeto carrossel*, trata da dissipação de energia mecânica associada ao movimento de uma gota na superfície.

No Capítulo 7 é apresentado um conjunto de conclusões e perspectivas associadas ao presente trabalho. Todos os livros e artigos, citados em ordem numérica ao longo do texto, são mostrados ao final no capítulo Referências.

Os excelentes resultados obtidos, abrem possibilidade para o desenvolvimento de superfícies não-contaminantes, potencialmente importantes em pesquisas científicas e em indústrias da área da bioquímica. Destaca-se ainda a possibilidade da produção de filtros para a separação de água e óleo e revestimentos para proteção contra corrosão. Além disso, os estudos desenvolvidos neste trabalho também acrescentam novas informações a respeito da dinâmica de movimento de gotas em superfícies superhidrofóbicas.

O estudo do desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas se mostra de grande interesse não só nos meios acadêmicos, mas também no mercado. Assim, o presente trabalho pretende somar-se aos anteriores, manifestando o caráter interdisciplinar e atual desses estudos.

2 - Fundamentos Teóricos

Do ponto de vista teórico, os estudos ligados à molhabilidade de superfícies têm seu marco inicial a partir do séc. XIX. Em 1805, Thomas Young, em um estudo com base na idéia de equilíbrio de forças, como esquematizado na Figura 2.1, obteve uma equação que associa parâmetros relevantes no efeito de interação sólido-líquido [1-4,14]. Este resultado é mostrado na Equação 2.1, a chamada *Equação de Young*, que relaciona o ângulo de contato (θ), entre um líquido e uma superfície sólida, através das tensões interfaciais líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-vapor (γ_S) e sólido-líquido (γ_{SL}), [1-4]. Em 1830, Gauss introduziu o conceito de balanço de energia de superfície aplicado ao fenômeno da capilaridade [1-4]. Já em 1880, Gibbs deu importantes contribuições à termodinâmica de sistemas sólido-líquido-vapor, propiciando uma base matemática mais sólida à Equação de Young, expressa na Equação (2.1) [1-4]:



Figura 2.1: Definição do ângulo de contato e tensões superficiais presentes na equação de Young.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} . \quad (2.1)$$

Os trabalhos de Willard Gibbs, em 1880, indicaram que a tensão superficial resulta de uma energia livre para realização de trabalho sobre as vizinhanças, que pode ser associada aos átomos da superfície [1-4,14,15]. Assim a compreensão dos fenômenos ligados à molhabilidade, particularmente da superhidrofobicidade, requer a compreensão do conceito de energia de superfície.

Nas próximas seções analisaremos o papel da energia de superfície e alguns modelos de grande importância no estudo do desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas.

2.1 - Energia de Superfície

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), agindo em todas as direções, estejam em equilíbrio. As partículas na superfície de um material, entretanto, experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido [4,15,16], como mostra a Figura 2.2. Esse comportamento faz com que a superfície do líquido-vapor esteja sob tensão, a *tensão superficial* do líquido (γ_{LV}), medida em N/m (Newtons por metro) [4,15,16].

Do ponto de vista termodinâmico, o efeito do desequilíbrio de forças faz com que as superfícies sejam sempre regiões de maior energia comparativamente ao volume total. Assim, o conceito de tensão superficial está associado à diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material, podendo ser interpretado como o trabalho necessário para aumentar a área da superfície em um processo isotérmico [1,4,16,17]. Por esta razão a tensão superficial pode ser expressa em J/m^2 (Joules por metro quadrado), sendo muitas vezes também chamada de energia de superfície [1-4,16,17].

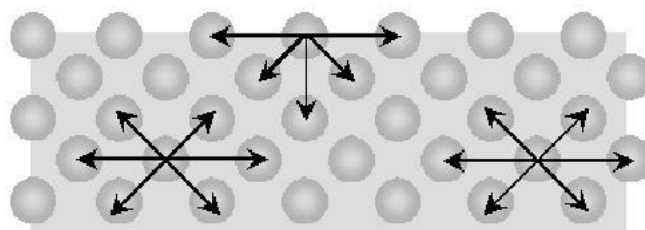


Figura 2.2: Comportamento da energia de superfície em um líquido. Figura adaptada de [15].

De maneira geral o termo *tensão superficial* é mais usado para designar líquidos, enquanto que o termo *energia de superfície* é mais utilizado para superfícies sólidas.

A adesão de um material sobre outro será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas [1-4,16,17]. As superfícies hidrofílicas, por isso, são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto que as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície [16-18].

Do ponto de vista formal, o comportamento da energia de superfície está ligado ao comportamento da Função de Gibbs do sistema [1-4]. A análise com base no comportamento de um líquido pode, novamente, ser utilizada para este estudo. A energia total (U) de um líquido escrita a partir da Primeira Lei da Termodinâmica, em termos da temperatura T , da entropia S , da pressão P , da área A , do volume V , do potencial químico μ , do número de moléculas N e da tensão superficial γ_{LV} , é dada por [1-4]:

$$U = TS - PV + \gamma_{LV}A + \mu N.$$

Para um sistema em que a energia total é dada pela equação precedente, a Função de Gibbs (G), que representa a parcela da energia disponível para realização de trabalho, é dada por [1-4]:

$$G = \gamma_{LV}A - PV.$$

A partir da Função de Gibbs é possível escrever uma definição da tensão superficial do líquido como sendo [1-4]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{PV} = \gamma_{LV}.$$

A equação precedente indica que a tensão superficial está associada ao negativo do trabalho (W) necessário para produzir um incremento de área dA na superfície do líquido, como indica a Equação 2.2 [1-4]:

$$dW = - \gamma_{LV} dA. \quad (2.2)$$

O sinal de menos na Equação 2.2 indica que a superfície do líquido está sob tensão de tal forma a impedir um aumento na área superficial. No caso da interação entre uma superfície sólida e um líquido, o trabalho definido na Equação 2.2 está ligado à adesão entre os dois sistemas, e depende da energia de superfície (tensão superficial ou interfacial) de cada sistema. Por isso, o trabalho de adesão, W_a , entre um sólido e o líquido pode ser escrito em função da energia da superfície sólida γ_S , da tensão interfacial sólido/líquido, γ_{SL} , e da tensão superficial do líquido γ_{LV} , pela Equação de Dupré [4,16,17]:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL}.$$

Este é o trabalho realizado para espalhar o líquido sobre a superfície. A combinação da Equação de Dupré com a Equação de Young nos leva à Equação de Young-Dupré [4, 16,17]:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1). \quad (2.3)$$

A Equação 2.3 é bastante útil, pois permite conhecer o trabalho de adesão por meio dos valores de duas grandezas, a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato [4,16,17].

Fowkes, em seu trabalho de 1964, propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ_d) e não dispersivas, também chamadas de polares, (γ_p), como mostra a equação a seguir [4,17]:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p.$$

A componente não dispersiva (γ_p) da equação precedente inclui interações do tipo dipolo/dipolo, dipolo/dipolo-induzido e ligações de hidrogênio. Por outro lado, a componente dispersiva (γ_d) engloba as interações dipolo-induzido/dipolo-induzido, que têm papel importante em fenômenos como adesão e adsorção. Segundo Fowkes, as interações dispersivas são importantes através da interface e contribuem para o trabalho de adesão, que é expresso pela média da energia de superfície dispersiva, como mostra a Equação 2.4 [4,16,17]:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} . \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4 introduzimos uma notação diferente, o “d”, que aparece sobrescrito, indica que se trata da componente dispersiva da energia de superfície, os índices que aparecem subscritos indicam a superfície sólida (γ_s) e a superfície do líquido (γ_{LV}); esta mesma notação será ainda utilizada no restante desta seção.

Com o uso da Equação 2.4 a Equação de Young-Dupré pode ser escrita como:

$$\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} .$$

A equação precedente fornece então um método para estimar o valor de γ_s^d no caso onde apenas forças dispersivas atuam no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo [4,16,17].

A Equação 2.4 pode ser estendida para uma forma mais geral, como na Equação 2.5, onde está relacionada também a contribuição polar da energia de superfície [4,16,17]:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} . \quad (2.5)$$

Combinando a Equação 2.5 com a Equação de Young-Dupré, escrevemos a Equação 2.6, que também envolve as componentes polar e dispersiva da energia de superfície:

$$\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} . \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 é conhecida como aproximação da média geométrica, e fornece um mecanismo bastante prático de estimar a energia de superfície de um sólido [4,16,17].

Baseado em um modelo de adição de forças, Wu propôs [4,16] a seguinte equação:

$$\gamma_{LV} (\cos\theta + 1) = \frac{4(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p}. \quad (2.7)$$

Segundo Wu, este método, conhecido como média harmônica, pode ser aplicado com sucesso no caso da interação entre um polímero e um líquido qualquer, como é o caso estudado neste trabalho. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, pode-se determinar γ_S^d e γ_S^p , por meio de medidas de ângulo de contato e utilização da Equação 2.7 [4,16,17]. Em geral, a Equação 2.7 é escrita nos algoritmos dos equipamentos de medida eletrônica de ângulo de contato e energia de superfície.

2.2 - Superfícies Superhidrofóbicas

A molhabilidade de uma superfície é expressa pelo ângulo de contato, que por sua vez é relacionado às tensões interfaciais por meio da equação de Young. Superfícies com ângulos de contato superiores a 150 graus e baixa histerese de ângulo de contato, como a mostrada na Figura 2.3, são chamadas de superhidrofóbicas [4-6]. Tais superfícies são de grande interesse por conta de suas propriedades autolimpantes e anticontaminantes. As possibilidades de aplicações se manifestam em muitos processos biológicos e industriais, que vão desde a produção de cascos de barcos, tintas autolimpantes e até pára-brisas de automóveis [4-6].

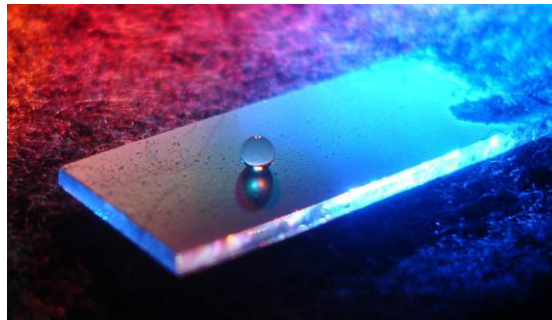


Figura 2.3: Gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica de politetrafluoretileno, o ângulo de contato é superior a 150 graus. Foto produzida no Departamento de Física da UFPR.

A Figura 2.4 [10,18-20] mostra três fotografias da folha da planta denominada *Nelumbo nucifera lotus*. Devido ao caráter superhidrofóbico de sua superfície, as folhas desta planta estão sempre limpas. As gotas escorrem pelas folhas, levando consigo qualquer grão de poeira que esteja pelo caminho, como é mostrado na Figura 2.4 [10, 18-20]. Esta característica da *flor de lótus*, como é conhecida, foi estudada primeiramente por Barthlott e Neinhuis em 1996 [10]. Em um importante trabalho publicado na revista *Planta*, estes autores associaram a natureza autolimpante da superfície das folhas à rugosidade e a baixa energia superficial.

Otten e Herminghaus apontam que a perspectiva do desenvolvimento de superfícies com tais características, pode levar ao fim da limpeza tradicional em janelas, casas e até carros [20]. No lugar de detergentes e vassouras, apenas água.



Figura 2.4: Fotos da folha *Nelumbo Nucifera Lotus*, a flor de Lottus. Na base da figura são mostradas gotas de água na superfície da folha superhidrofóbica. É possível ainda perceber uma gota de água escorrendo sobre a folha e carregando a poeira. Figura adaptada de [19 e 20] juntamente com foto produzida pelo Prof. Wido Schreiner no horto florestal de Palermo na Itália.

A partir de medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica, Otten e Herminghaus associaram a hidrofobicidade da superfície das folhas destas plantas à presença de alguns micronódulos, como mostra a Figura 2.5a, sobre os quais a gota de água repousa [20]. A presença desses nódulos impede a adesão da sujeira sobre a superfície, de modo que uma gota de água possa carregá-la. A Figura 2.5b esquematiza essa situação.

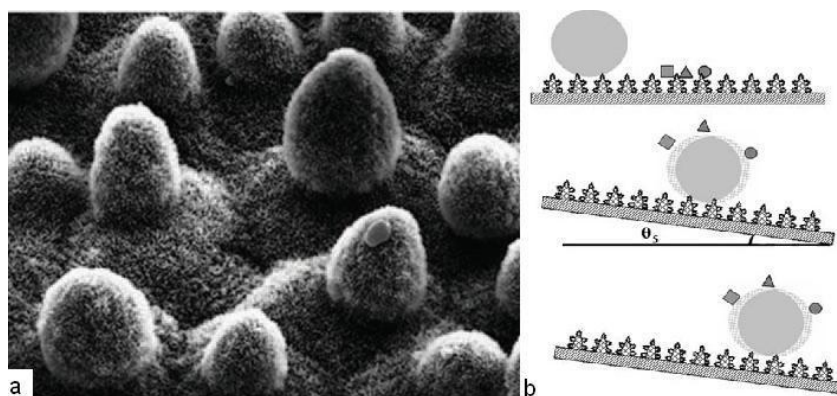


Figura 2.5: a) micronódulos presentes na superfície *Nelumbo Nucifera Lotus*, b) ilustração do funcionamento dos micronódulos nas folhas autolimpantes. Figura adaptada de [20].

Outro resultado significativo no estudo da superhidrofobicidade se deu no trabalho de Onda *et. al.*, publicado em 1996 [9]. O grupo comandado por Onda obteve ângulos de contato que chegaram a 174 graus na superfície constituída pelo dímero de *alquil ceteno* (AKD), um tipo de cola muito utilizada na indústria do papel. De acordo com os autores estes resultados devem-se à presença de estruturas de característica *fractal* na superfície do material [9].

O termo *fractal* foi introduzido em 1975 por Benoit Mandelburg e está ligado a figuras geométricas que podem ser divididas em partes cada vez menores, sendo que cada uma dessas partes é semelhante a uma parte maior, ou ao fractal inteiro, com indica a Figura 2.6 [21]. A semelhança das partes menores com a figura original é, por vezes, chamada de *auto-similaridade*. No caso de superfícies, a auto-similaridade se manifesta com a repetição, em escalas cada vez menores, das estruturas presentes no material, como o que acontece na sequência de ordens da Curva de Koch mostrada na Figura 2.6 [21].

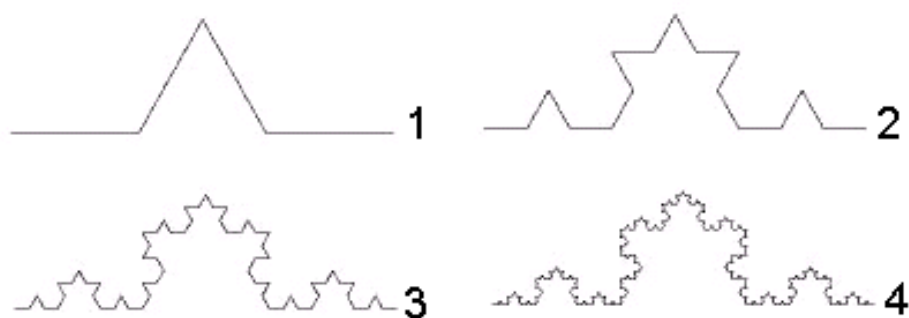


Figura 2.6: Curva de Koch de ordem 1 a ordem 4, figura adaptada de [21].

De acordo com Onda *et. al.*, a presença de estruturas com esta característica de repetição, semelhante aos fractais, em superfícies constituídas de material de baixa energia, leva à superhidrofobicidade [9]. A Figura 2.7 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do material estudado por Onda *et. al.*, o dímero de *alquil ceteno* (AKD). A Figura 2.7a mostra uma imagem da superfície, enquanto a Figura 2.7b mostra a seção transversal do AKD. Nesta figura é possível perceber a manifestação de certo grau de auto-similaridade. Este resultado indicou um importante caminho no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais, ou seja, a estruturação de superfícies com características fractais [9].

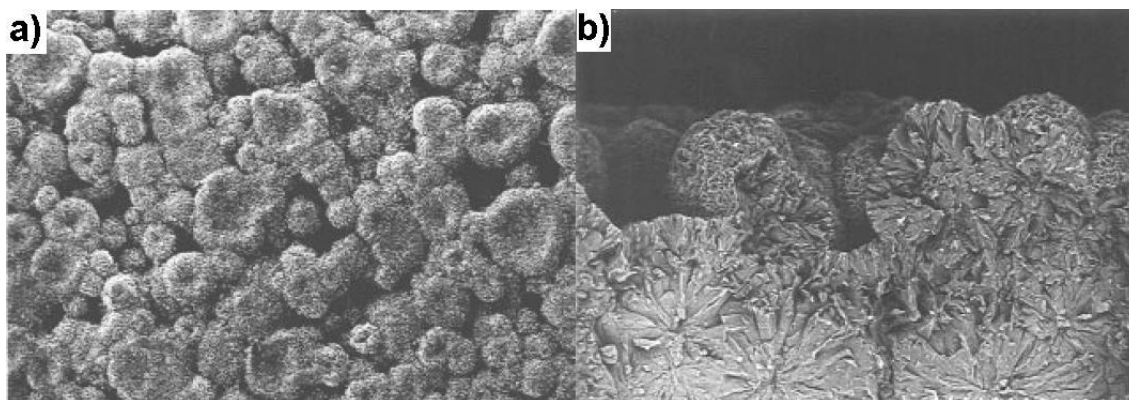


Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das superfícies de característica fractal estudadas por Onda *et. al.*: a) imagem da superfície; b) imagem da seção transversal. Figura adaptada de [9].

Na próxima seção são apresentados alguns trabalhos onde se busca justamente desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas. Um ponto importante nestes trabalhos é a influência dos resultados apresentados por Barthlott e Neinhuis e por Onda e sua equipe.

2.2.1 - Alguns Trabalhos Realizados

Consideráveis esforços têm sido empreendidos no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais (*Biomimetic Surfaces* – que imitam superfícies naturais). De maneira geral, a superhidrofobicidade está ligada à formação de superfícies rugosas compostas por materiais hidrofóbicos. Um tipo especial de rugosidade das superfícies superhidrofóbicas pode, por vezes, fazer com que uma gota esteja em contato com o material sólido, e com o ar concentrado nos espaços entre as micro e nano estruturas. Dependendo do tamanho destes espaços a gota fica suspensa sobre as estruturas devido ao efeito da tensão superficial. No caso da água especificamente, o ângulo de contato com o ar é de 180 graus, e uma superfície em que uma gota de água fica suspensa nas micro e nanoestruturas, o ângulo de contato pode ser bastante elevado, justamente pela combinação entre o ângulo de contato do material e do ar.

A maioria dos trabalhos busca o estabelecimento de geometrias em que a rugosidade favoreça a superhidrofocidade, seja na condição em que o fluido preencha todos os espaços entre as estruturas, ou na condição em que a gota fica suspensa sobre as estruturas.

Xiu *et. al.* apresentaram um trabalho em que estruturas de dois tamanhos característicos são montadas para levar à superhidrofobicidade [22]. Esferas de sílica (SiO_2) com tamanhos de 200 a 700 nm foram depositadas em lâminas de vidro. Sobre estas esferas de sílica foi depositado um filme de ouro (Au). Após um tratamento térmico, as partículas de ouro se agruparam formando nanopartículas de tamanhos menores do que 5 nm, sobre as esferas de sílicas. Na estrutura final foram observadas partículas de duas escalas, com o mostra a Figura 2.8.

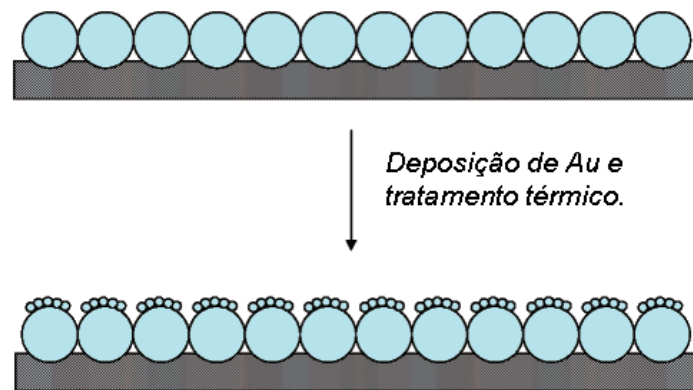


Figura 2.8: Estruturas estabelecidas no trabalho de Xiu *et. al.* para a produção da superfície superhidrofóbica. Figura adaptada de [22].

Medidas de ângulo de contato sobre esta superfície estabelecida por Xiu *et. al.* indicaram valores próximos a 167 graus [22]. De acordo com os autores do trabalho, a superhidrofobicidade surgiu da combinação de micro e nanorugosidade na superfície. A característica da superfície é chamada por vários pesquisadores de *estrutura hierarquicamente organizada* (do inglês: *hierarchical structures*).

Feng *et. al.* apresentaram o efeito pétala (do inglês *Petal Effect*) em um artigo onde é discutida a influência das características geométricas da superfície da pétala de flores na superhidrofobicidade das mesmas. O ângulo de contato medido na superfície das pétalas foi de 152 graus [23]. Na Figura 2.9 é mostrada a imagem de microscopia eletrônica da pétala de uma rosa apresentada no trabalho de Feng *et. al.*.

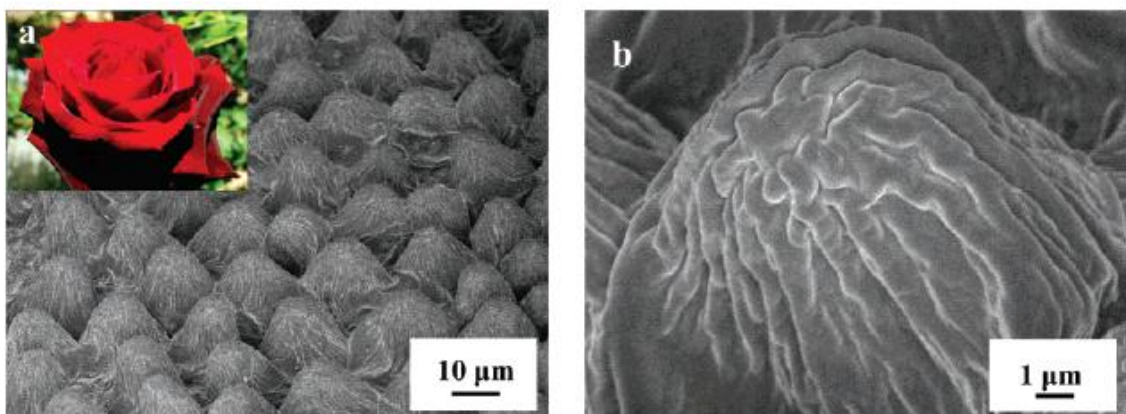


Figura 2.9: Imagem de microscopia eletrônica da pétala de uma rosa: a) microescala e b) nanoescala. Figura extraída de [23].

Outro tipo de superfície superhidrofóbica artificial (*Biomimetic Surface*) foi apresentada por Xi e Jiang [24]. Neste trabalho, superfícies de polidimetilsiloxano (PDMS) foram modificadas por meio de um padrão (do inglês: *template*) obtido a partir de pétalas de rosas. A técnica de litografia utilizada por Xi e Jiang, ilustrada na Figura 2.10, envolve a obtenção de um padrão negativo de polivinil álcool (PVA) que é gotejado sobre pétalas de rosa frescas. Uma vez solidificado, o padrão negativo de PVA serve como um carimbo, que é utilizado para reproduzir na superfície de PDMS a morfologia das pétalas de rosa, como é esquematizado na Figura 2.10 [24].

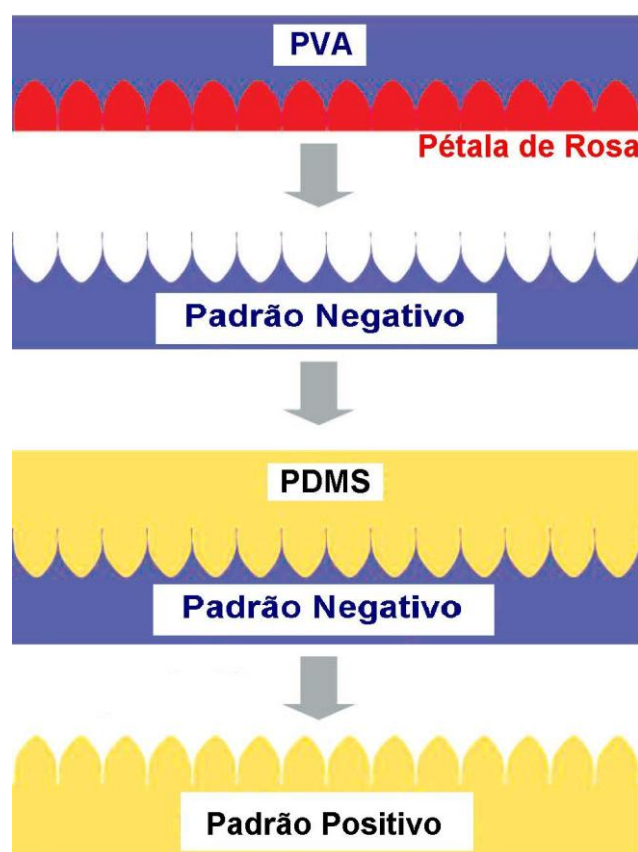


Figura 2.10: Esquema da técnica de litografia utilizada por Xi e Jiang na estruturação da superfície superhidrofóbica de PDMS. Figura adaptada de [24].

Nos resultados apresentados por Xi e Jiang os ângulos de contato medidos nas superfícies de PDMS padronizadas ficaram sempre acima de 150 graus [24]. Segundo estes autores, o PDMS é um material hidrofóbico e os resultados obtidos se devem também ao fato de que as estruturas “*carimbadas*” incrementam o caráter hidrofóbico das superfícies. Sobre as

estruturas micrométricas de PDMS, permanecem estruturas nanométricas, do mesmo material, parecidas com cabelos. Estas estruturas são semelhantes às encontradas nas pétalas das rosas frescas. Tal combinação de escalas foi apontada pelos autores como a causa da superhidrofobicidade do PDMS padronizado [24].

Huang et. al. relataram a formação de superfícies superhidrofóbicas por meio de nanotubos de carbono alinhados (CNTs), Figura 2.11, cobertos com um filme fino de óxido de zinco (ZnO). O ângulo de contato, na interação com a água, foi de 159 graus [25].

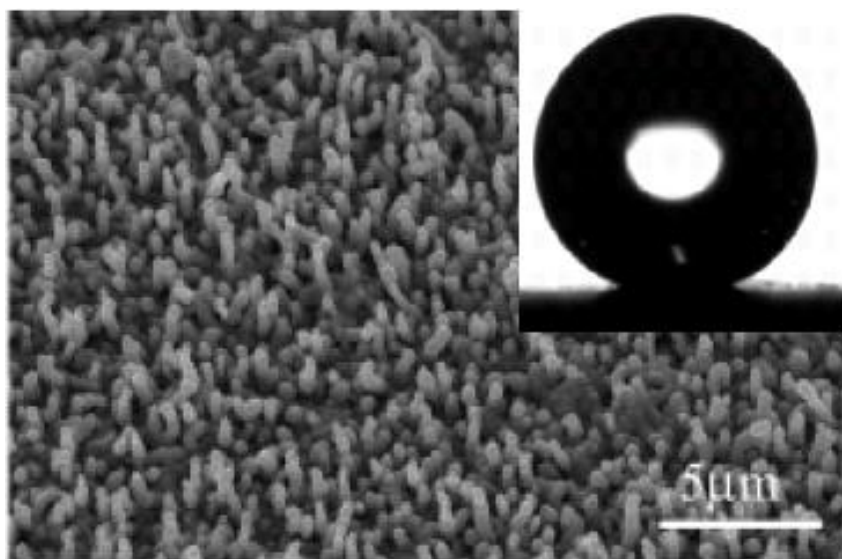


Figura 2.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanotubos de carbono alinhados (CNTs) cobertos com filme fino de óxido de zinco (ZnO). Figura adaptada de [25]

Experimentos de interferência e difração da luz em asas da *Morpho menelaus* (uma espécie de borboleta azul), revelaram a presença de microestruturas organizadas, Figura 2.12, [26]. Como as asas desta borboleta são superhidrofóbicas, Sato et. al. apresentaram uma superfície em que o padrão de rugosidade das asas do *Morpho menelaus* é reproduzido em cristais coloidais por meio de nano partículas de dióxido de titânio (TiO_2). Os ângulos de contato obtidos chegaram a 155 graus [26].

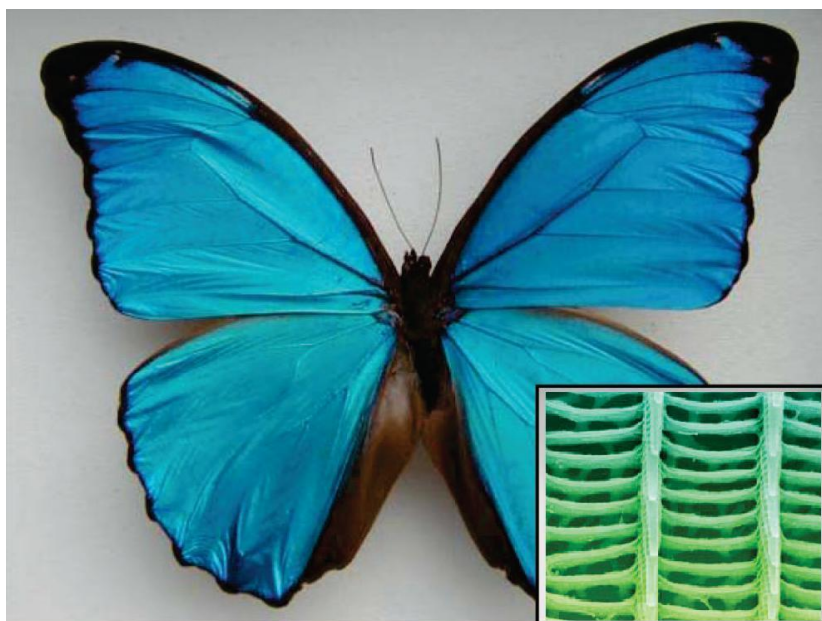


Figura 2.12: Foto do *Morpho menelaus*, na caixa do canto inferior direito não mostradas as estruturas micrométricas presentes na asa da borboleta. Figura adaptada de [26].

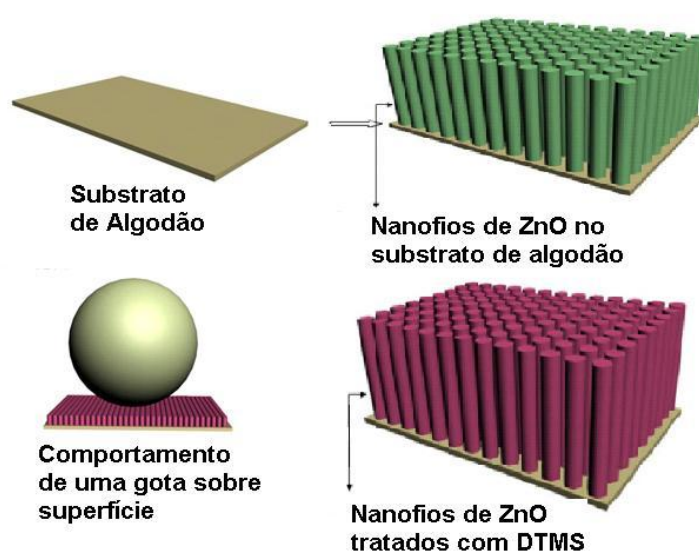


Figura 2.13: Esquema do trabalho feito por Xu e Cai na estruturação de nanofios de ZnO. Figura adaptada de [27].

A padronização de superfícies com vistas à produção da superhidrofobicidade também foi apresentada por Xu e Cai [27]. Um substrato de algodão (*cotton*) foi imerso em uma solução de nano cristais de óxido de zinco (ZnO). Após tratamento térmico, o material, que apresentou nanofios de ZnO, foi mergulhado em uma solução de dodecil-trimetoxissilano ($C_{15}H_{34}O_3Si$), DTMS, material de baixa energia de superfície [27]. A superfície resultante,

esquematisada na Figura 2.13, apresentou ângulos de contato superiores a 160 graus.

Ahuja *et. al.* apresentaram um interessante trabalho em que nanopregos de silício são cobertos por um fluoropolímero [28]. Estas superfícies, esquematizadas na Figura 2.14, apresentaram ângulos de contato superiores a 150 graus. Mesmo para líquidos de baixa tensão superficial, etanol, a superfície desenvolvida por Ahuja *et. al.* apresentou ângulos de contato superiores a 130 graus, como ilustra a Figura 2.14 [28].

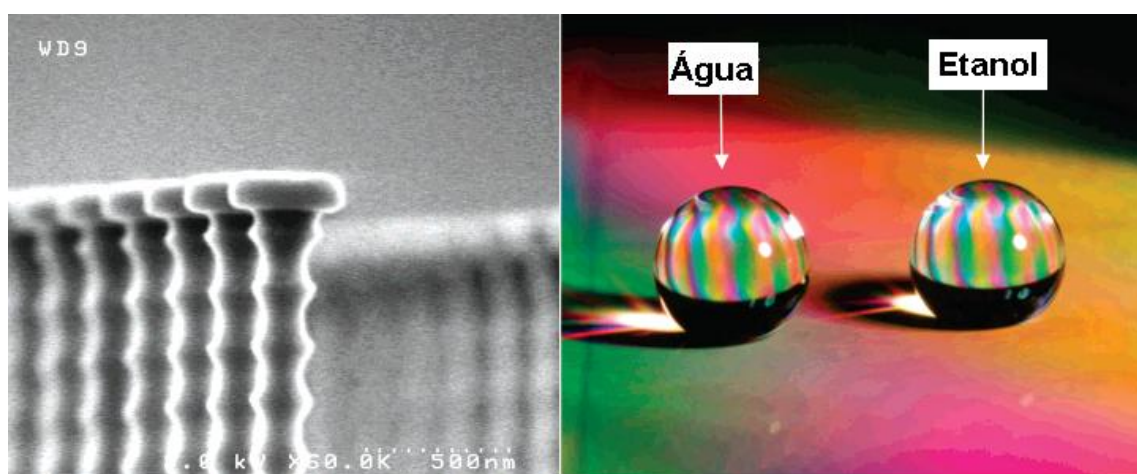


Figura 2.14: Geometria dos nanopregos de silício superhidrofóbicos. Na figura da direita, gotas de líquidos com tensões superficiais diferentes sobre a superfície superhidrofóbica produzida por Ahuja *et. al.*. Figura adaptada de [28].

Bhushan *et. al.* apresentaram vários tipos estruturas de alcanos hidrofóbicos. Os alcanos foram depositados por evaporação térmica sobre superfícies nano e micro estruturadas por litografia. Para as superfícies produzidas com o alcano $C_{36}H_{74}$ com $0,2\mu\text{g}/\text{mm}^2$, mostrada na Figura 2.15a, os ângulos de contato medidos foram de 158 graus [29]. Yang e Deng prepararam papeis superhidrofóbicos pela fluoração de multicamadas de polidiamac $(C_8H_{16}NCl)_n$ e sílica [30]. Os ângulos de contato medidos por Yang e Deng chegaram a 155 graus quando a superfície era coberta de partículas de sílica, mostrada na Figura 2.15.b, com tamanhos médios de 220 nm.

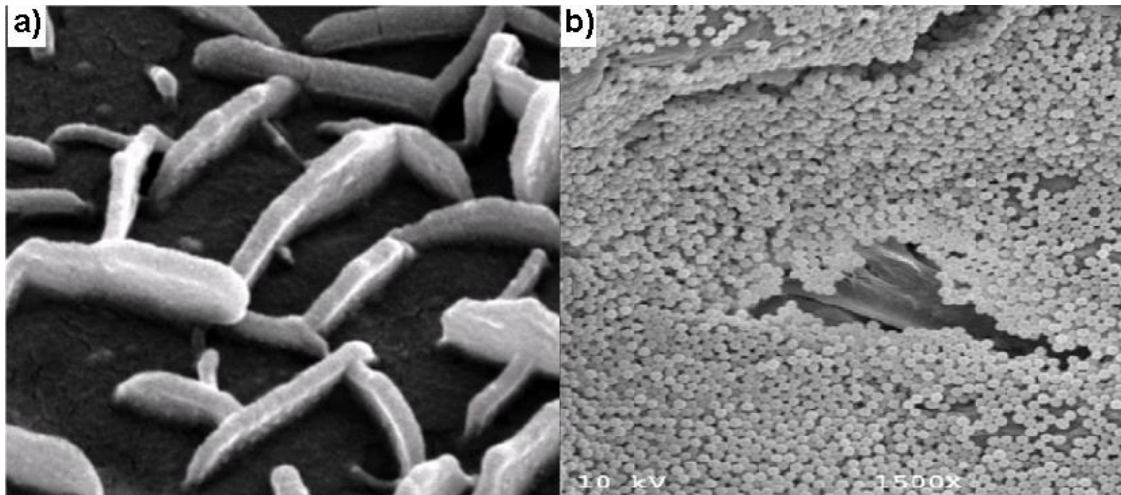


Figura 2.15: Imagem de SEM de superfícies superhidrofóbicas: a) estruturas do alcano $C_{36}H_{74}$; b) partículas de sílica cobertas com polidimetac. Figura adaptada de [29,30].

Kim *et. al.* retratam o tratamento de superfícies por meio de plasma como mecanismo de obtenção da superhidrofobicidade [31]. Os autores apontaram para o fato de que, independentemente do substrato, o tratamento com plasma de CF_4-H_2-H , leva à superhidrofobicidade. Os ângulos de contato medidos ficaram próximos a 170 graus. Os resultados de Kim *et. al.* confirmaram a hipótese de que a presença de grupos com CF_x baixam a energia de superfície, levando a elevados ângulos de contato [31].

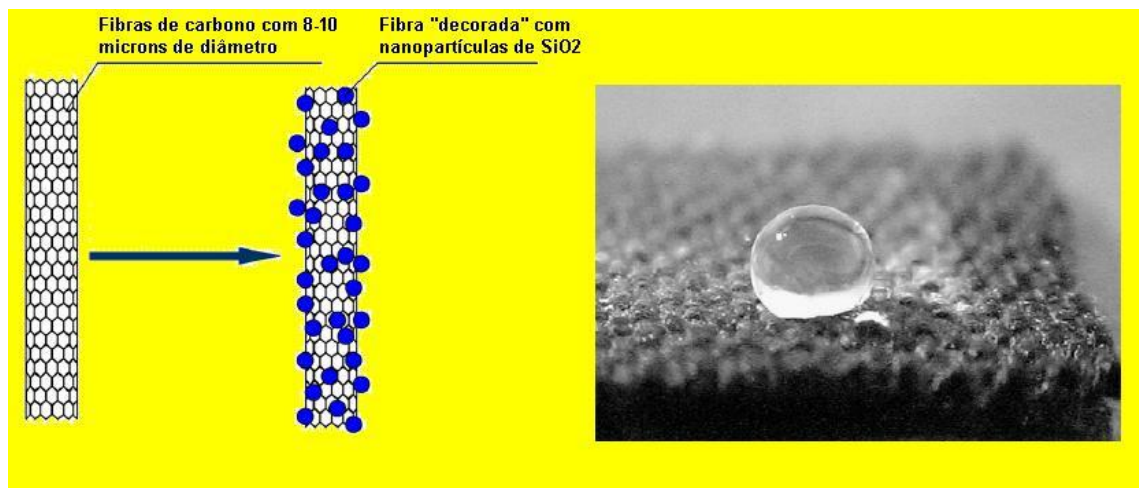


Figura 2.16: Esquema de estruturação das fibras de carbono realizado por Hsieh *et. al.* Na foto uma gota é colocada sobre o tecido formado pelas fibras superhidrofóbicas. Figura adaptada de [32].

Ainda no que diz respeito ao tratamento de materiais para a o incremento mudança do ângulo de contato, Hsieh *et. al.* mencionaram o uso de fibras de carbono na produção de superfícies superhidrofóbicas [32]. Sobre uma fibra de carbono foram depositadas nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2), como é esquematizado na Figura 2.16. Como resultado, os ângulos de contato medidos ficaram acima de 150 graus [32]. Hsieh *et. al.* manifestaram a possibilidade de construção de tecidos superhidrofóbicos a base de fibras de carbono [32].

Öner e McCarthy relataram ainda a estruturação de superfícies à base de fluorcarbonos em diversos formatos. Conforme os relatos desses autores a estruturação de nanopilares retangulares, como ilustrado na Figura 2.17, leva ao comportamento superhidrofóbico [33]. Outras estruturas de fluorpolímeros têm sido testadas, a Figura 2.17 apresenta um conjunto de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de alguns modelos de estruturas de fluorpolímeros que têm levado à superhidrofobicidade [34,35]. A superhidrofobicidade é obtida em nanoestruturas no formato de pilares retangulares, redondos, hexagonais, pontiagudos ou suaves. Há também as superfícies superhidrofóbicas no formato de sulcos lineares (do inglês: *grooves*) [34,35].

Estruturas como as mostradas na Figura 2.17, têm sido obtidas também teoricamente em trabalhos que envolvem o estudo da arquitetura de superfícies superhidrofóbicas. Boinovich e Emelyanenk, Li *et. al.*, Berim e Ruckenstein e Extrand, por exemplo, apresentaram geometrias termodinamicamente estáveis que favorecem a superhidrofobicidade [36-39]. Chen *et. al.* utilizaram-se de um programa computacional, o *Surface Evolver*, para simular arquiteturas que minimizassem a energia de superfície e favorecessem os elevados ângulos de contato [40]. De maneira geral, todos os trabalhos indicam que a estruturação de micro e/ou nano padrões em superfícies constituídas de materiais de baixa energia de superfície leva à superhidrofocidade.

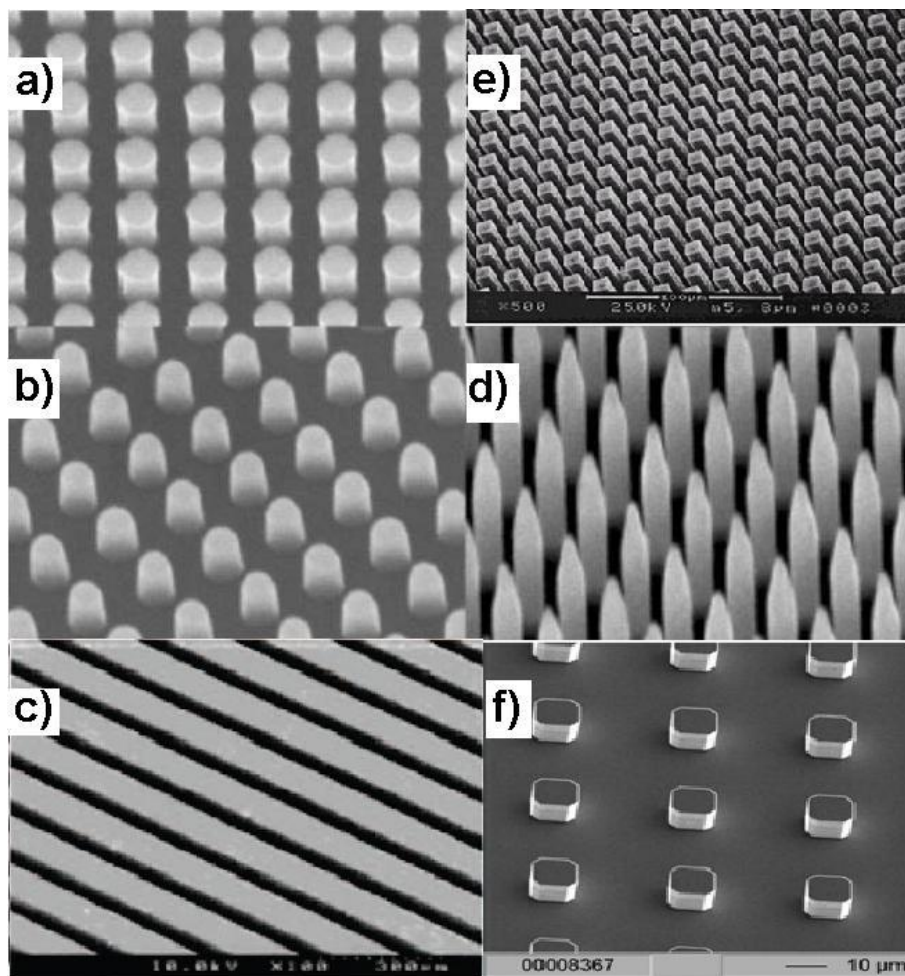


Figura 2.17: Alguns modelos de nanoestruturas que levam à superhidrofobicidade. Figura adaptada de [33-35].

O estabelecimento de geometrias dotadas de dimensão fractal também tem recebido especial atenção. Tal qual no trabalho de Onda *et. al.* [9], Gao e McCarthy, Synytska e colaboradores, além de Hosono *et. al.* apresentaram resultados significativos com o uso de poliestirenos com terminações carboxílicas na construção de estruturas fractais [41-43]. A superfície de característica fractal obtida por Synytska *et. al.* apresentou um ângulo de contato de 160 graus [41]. A Figura 2.18a apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície produzida por Synytska *et. al.*. Gao e McCarthy, por outro, lado obtiveram ângulos de contato superiores a 170 graus para superfícies fractais com MeSiCl_3 [42]. Hosono *et. al.* utilizaram deposição por banho químico para a criação de nanopinos de CoCl_2 e NH_2CO [43]. As superfícies fractais desenvolvidas por esta técnica

apresentaram ângulos de contato superiores a 170 graus. A Figura 2.18b mostra uma imagem da superfície obtida por Hosono *et. al.*

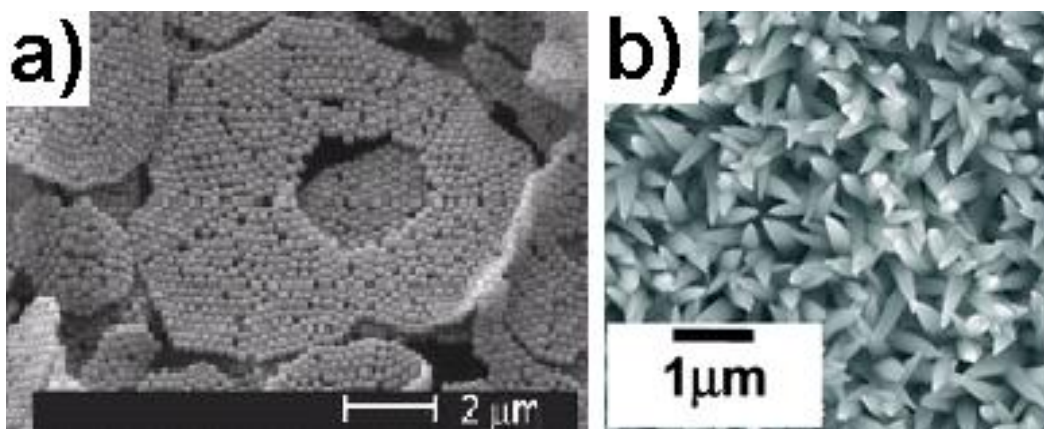


Figura 2.18: Imagens de Sem de superfícies superhidrofóbicas de característica fractal: a) obtida por Synytska *et. al.*; b) obtida por Hosono *et. al.*. Figura adaptada de [41,43].

Mesmo com os avanços de trabalhos ligados ao desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais, os resultados mais eficientes ainda estão ligados às superfícies naturais [44].

Barthlott *et. al.* apresentaram recentemente as propriedades da surpreendente samambaia *Salvinia molesta*, cuja superfície, mesmo apresentando componentes hidrofílicos, exibe a superhidrofobicidade [44]. A superfície da folha é coberta por estruturas parecidas com pelos multimoleculares. Estes pelos possuem componentes hidrofílicos em suas terminações [44]. Os pesquisadores mostraram que as terminações hidrofílicas fixam uma camada ar-líquido ao longo da superfície de contato que favorece a superhidrofobicidade. Este fenômeno já é conhecido como *Efeito Salvinia* (do inglês: *Salvinia effect*).

Quatro dos pelos são agrupados e unidos nas terminações, formando uma estrutura que impede a penetração do fluido, como mostra a Figura 2.19. Estas estruturas permitem que as folhas permaneçam secas mesmo após semanas submersas.

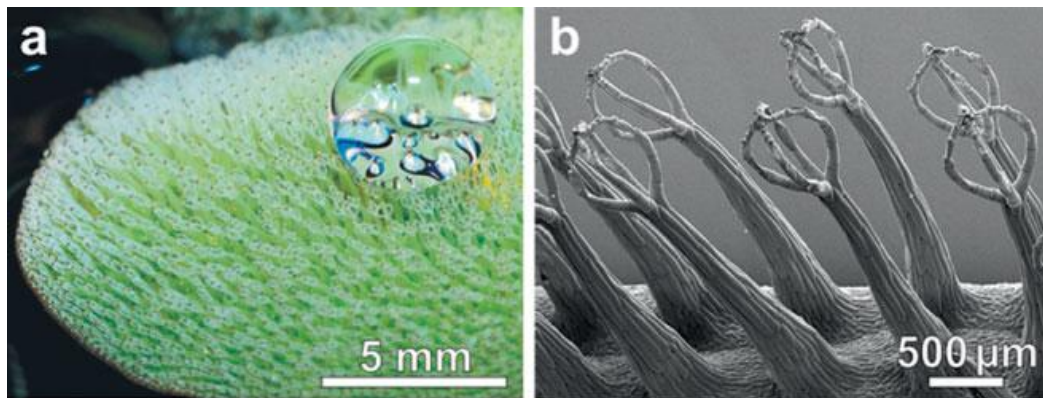


Figura 2.19: Estruturas presentes na superfície da folha da *Salvinia molesta*. Figura adaptada de [44].

Barthlott e sua equipe congelaram uma folha da *Salvinia molesta* sobre a qual repousava uma gota com a mistura de água-glicerol [44]. A Figura 2.20 mostra um conjunto de interessantes imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos testes realizados por Barthlott e sua equipe. O contato da gota com a superfície dos nanopelos tem uma característica hidrofílica, como se pode ver na Figura 2.20. Contudo, a gota permanece suspensa sobre essas estruturas [44]. De fato a apresentação do *Efeito Salvinia* leva ao estabelecimento de um novo conceito em estruturação de superfícies superhidrofóbicas.

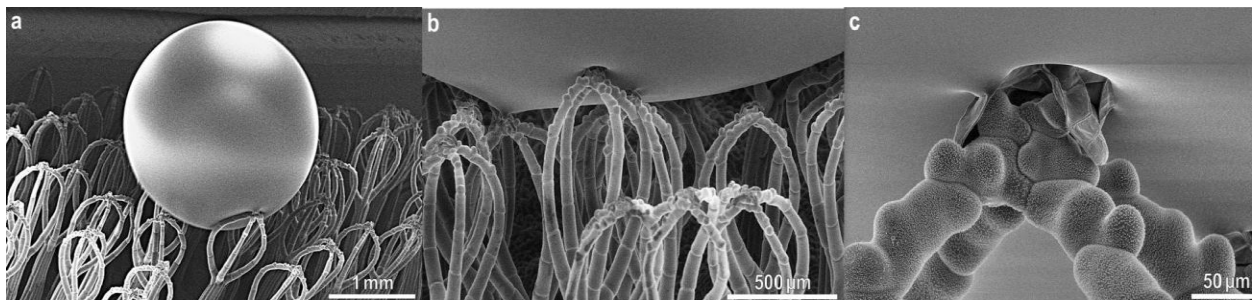


Figura 2.20: Imagens de SEM em baixa temperatura de uma folha da *Salvinia molesta* sobre a qual repousava uma gota com a mistura de água-glicerol de uma gota. Figura adaptada de [44].

O panorama das pesquisas associadas ao desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, exposto nesta seção confirma que esta área permanece em crescimento. As aplicações e as questões abertas, tais como a otimização da arquitetura das superfícies ou a completa explicação de fenômenos presentes na natureza, faz desta área um importante campo de pesquisa deste momento histórico.

O elevado ângulo de contato em superfícies superhidrofóbicas é, por vezes, chamado de *Ângulo de Contato Aparente*, e não representa o valor real do ângulo de contato para a superfície lisa [5,6]. O ângulo de contato aparente resulta não somente da composição química da superfície, mas também da presença de micro e nanoestruturas que influenciam na rugosidade. A água pode penetrar nos micro-nódulos da superfície ou ficar suspensa sobre essas asperezas. Neste sentido, dois modelos podem ser utilizados para descrever a origem do caráter superhidrofóbico de uma superfície. São eles conhecidos como o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter [5,6].

2.2.2 - Modelo de Wenzel

Publicado por Robert N. Wenzel em 1936, o chamado modelo de Wenzel foi concebido com o objetivo de se entender o comportamento da molhabilidade em função da energia e da rugosidade da superfície [7]. Neste modelo considera-se que a água penetra em todas as asperezas que caracterizam a rugosidade da superfície, Figura 2.21 [5-7].

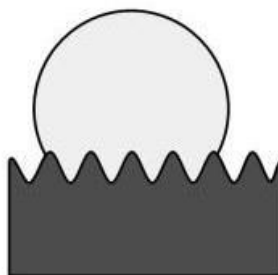


Figura 2.21: Comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica no modelo de Wenzel.

Segundo Wenzel, a rugosidade é um parâmetro capaz de incrementar tanto o caráter hidrofóbico quanto o caráter hidrofílico de uma superfície [7,18]. Sendo a molhabilidade um processo termodinâmico, a magnitude da energia de superfície (γ_s) determina o quanto esta superfície molha ou não. Como a rugosidade interfere na magnitude da energia de superfície, interfere também na molhabilidade [7,20].

No trabalho de Wenzel o fator de rugosidade (f) é escrito como a razão entre a área total da superfície e a área projetada, como mostra a Equação 2.8 [7, 18]. A área total pode ser compreendida, supondo-se a possibilidade de a superfície ser esticada a ponto de ser eliminada qualquer aspereza. A área projetada, por sua vez, pode ser compreendida como a área da superfície antes de ser esticada. Em uma superfície absolutamente lisa, a área total é igual à área projetada e o fator de rugosidade é 1. Superfícies não idealizadas, entretanto, sempre possuem alguma rugosidade, e a área total é maior que a área projetada [7].

$$f = \frac{\text{área total}}{\text{área projetada}} . \quad (2.8)$$

A superfície de um material de natureza hidrofóbica possui um baixo valor de energia por unidade de área. Uma gota de água depositada nesta superfície assume uma forma muito próxima da esférica. Um aumento na rugosidade implicará num aumento da área total e num decréscimo na energia por unidade de área, o que pode resultar em um aumento no ângulo de contato [6-7]. Este novo ângulo de contato é o ângulo de contato aparente θ_a .

De acordo com Johnson e Dettre, citados McHale [45], a idéia de Wenzel, é que uma superfície rugosa pode ser tratada como uma superfície lisa, cujas tensões interfaciais são: $f\lambda_{SV}$ e $f\lambda_{SL}$, onde f é o fator de rugosidade dado pela Equação (2.8). Substituindo estas tensões interfaciais na Equação de Young, vemos que:

$$\cos \theta_a = f \cos \theta .$$

No modelo de Wenzel o ângulo de contato aparente é aquele associado à superfície rugosa. Na situação em que a superfície é lisa, f é a unidade e:

$$\theta_a = \theta .$$

2.2.3 - Modelo Cassie-Baxter

O modelo Cassie-Baxter se baseia na hipótese de que em uma superfície rugosa a água fica suspensa sobre as asperezas da superfície, como mostra a Figura 2.22 [5,6,8].

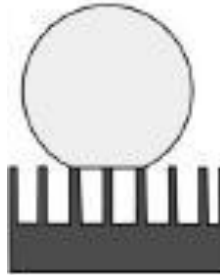


Figura 2.22: Comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica no modelo Cassie-Baxter.

No trabalho publicado em 1944 por Cassie e Baxter, foi apresentada a idéia de que o ângulo de contato aparente pode ser resultado de contribuições de diferentes espécies que compõem a superfície [5-6,8]. Cada fração composta por uma espécie diferente contribui com um ângulo de contato diferente [5-6,8]. Quando a água espalha sobre uma superfície composta por duas espécies, o ângulo de contato aparente (θ_a) pode ser escrito como:

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2.$$

Na equação precedente f_1 e f_2 são as frações associadas às espécies 1 e 2, que compõem a superfície e que possuem os ângulos de contato θ_1 e θ_2 respectivamente. Claramente:

$$f_1 + f_2 = 1.$$

Em uma superfície superhidrofóbica a gota de água fica em contato com frações da superfície e do ar que fica concentrado entre as asperezas. O ângulo de contato para o ar é de 180 graus. Logo, se f_2 é a fração de ar com a qual a água tem contato podemos escrever [5-6,8]:

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 - f_2.$$

Usando o fato de que $f_1 + f_2 = 1$ vemos que o ângulo de contato aparente (θ_a) é dado por:

$$\cos \theta_a = f (1 + \cos \theta) - 1,$$

onde f é a fração da superfície com a qual a gota tem contato.

Considerando os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter, conclui-se que a estruturação de superfícies superhidrofóbicas pode se dar pelo uso de um material com elevado ângulo de contato, dotado de uma rugosidade peculiar [5,6].

2.3 - Histerese de Ângulo de Contato

O ângulo de contato pode assumir um comportamento dinâmico enquanto a gota se acomoda à superfície [6,46]. Durante este processo o ângulo de contato pode aumentar quando o líquido é adicionado, ou retrair-se quando uma porção do líquido é retirada, Figura 2.23. No primeiro caso o ângulo de contato é chamado de *ângulo de avanço* (θ_A), Figura 2.23a, e no segundo caso é chamado *ângulo de recuo* (θ_R), Figura 2.23b. Uma das técnicas de caracterização em trabalhos na área de molhabilidade é o estudo da chamada *histerese de ângulo de contato da superfície* ($\delta\theta$), conceito ligado ao comportamento dos ângulos de avanço e de recuo.

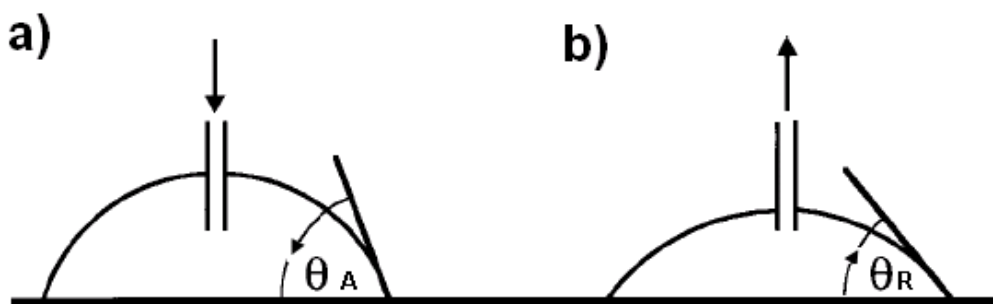


Figura 2.23: Definição dos ângulos utilizados na determinação da histerese de ângulo de contato: a) ângulo de avanço (θ_A); b) ângulo de recuo (θ_R).

De maneira geral, a literatura tem apresentado quatro diferentes formas de se determinar empiricamente a histerese de ângulo de contato [46-48]. Alguns trabalhos apresentam-na como a diferença entre θ_A e θ_R :

$$\delta\theta = \theta_A - \theta_R. \quad (2.9)$$

Também é possível encontrar na literatura definições que relacionam os cossenos dos ângulos envolvidos [46-48]:

$$\delta \cos \theta = \cos \theta_R - \cos \theta_A. \quad (2.10)$$

Recentemente, a histerese de ângulo de contato em superfícies de polímeros foi apresentada por Extrand como a seguinte razão [46-48]:

$$\delta\theta = \frac{(\theta_A - \theta_R)}{\theta_A}. \quad (2.11)$$

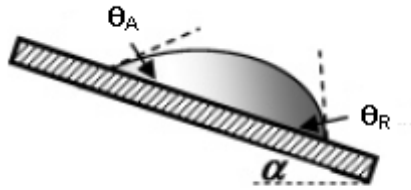


Figura 2.24: Geometria utilizada para a associada entre histerese de ângulo de contato e o ângulo de inclinação (α).

A literatura apresenta ainda trabalhos que indicam o chamado ângulo de deslizamento (α) da gota (do inglês: *sliding angle*) como um parâmetro de classificação da histerese de ângulo de contato [6,46-50]. A partir da geometria mostrada na Figura 2.24 o ângulo de deslizamento pode ser relacionado aos ângulos de avanço e de recuo por meio de:

$$\sin \alpha = C\gamma_{LV} (\cos \theta_A - \cos \theta_R), \quad (2.12)$$

onde C é uma constante que inclui a aceleração da gravidade, a massa específica e a conformação geométrica da gota, enquanto que γ_{LV} é a tensão superficial do líquido. A maior dificuldade associada a este método reside na determinação da constante C , que geralmente é feita por métodos empíricos.

Com o avanço dos estudos na área de molhabilidade, particularmente no caso de superfícies superhidrofóbicas, muitas investigações ligadas ao comportamento da histerese de ângulo de contato podem ser encontradas. De maneira geral, as explicações para a histerese de ângulo de contato encontradas na literatura concentram-se dois grandes grupos. Um grupo de trabalhos associa a histerese à rugosidade, imperfeições ou heterogeneidades da superfície [6,33,50]. O outro grupo concentra trabalhos de natureza teórica que associam a histerese à sucessão de estados de equilíbrio metaestável ao longo linha de contato sólido-líquido [6,33,46,51,52]. Claramente, a soma dos fatores indicados torna o estudo da histerese bastante complicado.

Para superfícies superhidrofóbicas o valor de $\delta\theta$ é muito pequeno, podendo ser mais um parâmetro de caracterização deste tipo de superfície [6,33,46,51,52]. Diante das dificuldades de medida, muitos trabalhos relacionados ao desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas apresentam medidas do ângulo de contato de deslizamento (α) como argumento para indicar o quão baixa é a histerese de ângulo de contato. O argumento, neste caso, é que se a histerese de ângulo de contato é baixa ($\theta_A \approx \theta_R$) a gota tende a rolar (ou deslizar) como uma esfera em um plano inclinado. Por isso quanto menor o ângulo de rolamento (ou deslizamento), α na Figura 2.24, menor é a histerese de ângulo de contato.

2.4 - Modelo Termodinâmico para a Superhidrofobicidade

Como mencionado em seções anteriores a superhidrofobicidade se manifesta pela combinação entre rugosidade e energia de superfície. Desde a publicação dos trabalhos de Onda *et. al.* [9] muitos trabalhos de natureza teórica têm tratado do modelamento e *design* de superfícies com elevados ângulos de

contato. Alguns desses trabalhos propõem geometrias que se ajustem aos modelos de Cassie-Baxter ou Wenzel para o cálculo do ângulo de contato aparente [6]. Contudo, segundo alguns pesquisadores, como Gao e McCarthy, estes trabalhos não fazem um tratamento com fundamentos na termodinâmica, e por isso, o uso dos modelos de Cassie-Baxter ou Wenzel é ainda considerado empírico [53]. Por outro lado, especialmente nos últimos dez anos algumas publicações mostraram modelos baseados no conceito de minimização de energia, a partir da Primeira Lei da Termodinâmica.

O uso da Primeira Lei da Termodinâmica no estudo da molhabilidade foi, formalmente, introduzido por Gibbs, mas foi com os trabalhos de Dettre e Johnson [54,55], em 1965, que esse tratamento ganhou força, inclusive no que diz respeito ao estudo da superhidrofobicidade [46,47]. Com base nos artigos de Dettre e Johnson, Marmur propôs, em 1994, um modelo termodinâmico para a histerese de ângulo de contato, no qual este parâmetro resulta de estados de equilíbrio metaestável de uma gota sobre uma superfície [47].

Em relação a superfícies superhidrofóbicas, trabalhos publicados por Amirfazli [51] e, mais recentemente, por Yamamoto [52], têm servido para confirmar, com base na termodinâmica clássica, a idéia de que o ângulo de contato aparente resulta da presença de certas estruturas em uma superfície, cujo material constituinte é de baixa energia [51,52]. Em um dos modelos apresentados por estes autores, uma superfície superhidrofóbica pode ser idealizada, em três dimensões, como sendo constituída por pilares de tamanhos micro e/ou nanométricos, como ilustra a Figura 2.25 [51,52].

Os canais localizados entre os pilares possuem largura “ a ”, sendo que estes pilares possuem largura “ b ” e altura “ h ”. Estas dimensões são definidas na Figura 2.26. O ângulo de contato aparente da superfície é θ . O raio da gota é R e a distância entre o centro da região sólido-líquido e a chamada *linha de contato* é L . Macroscopicamente, a linha de contato compreende a circunferência formada na linha comum entre as três fases (sólido, líquido e vapor) na interação de uma gota com uma superfície. A distância entre a origem das coordenadas e o centro da gota é “ d ” [51,52].

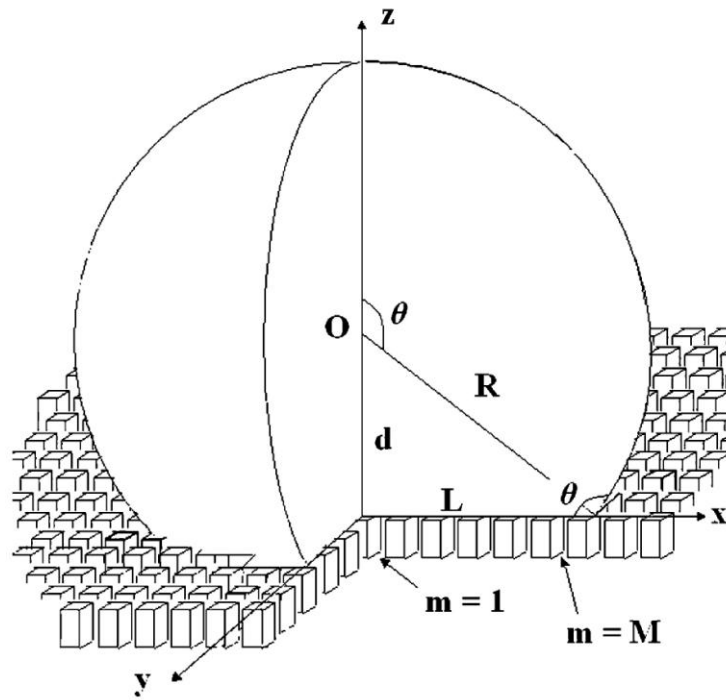


Figura 2.25: Geometria da gota e da superfície superhidrofóbica constituída de pilares. Figura adaptada de [52].

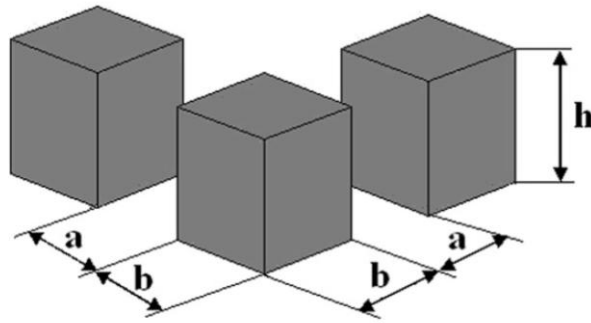


Figura 2.26: Geometria dos pilares utilizados no modelo. Figura adaptada de [52].

Na hipótese dos modelos de Yamamoto e de Amirfazli a linha de contato entre as três fases move-se para minimizar a energia do sistema, permanecendo no fundo ou no topo dos pilares [51,52]. Quando a gota fica sobre os pilares, tal qual no modelo Cassie-Baxter, estamos diante do sistema, chamado, nestes trabalhos, de *sistema composto* (com), pois a gota está em contato com a superfície sólida e com o ar, concentrado entre os canais

[51,52]. O caso *não composto* (nc) é análogo ao do modelo Wenzel, manifestando-se quando líquido preenche todos os canais [51,52].

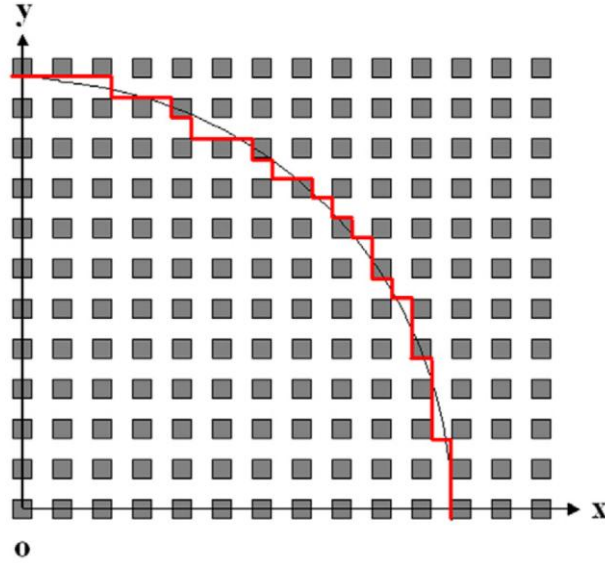


Figura 2.27: Linha de contato da gota com a superfície. Figura adaptada de [52].

O comprimento total da linha de contato da gota, apesar da aparência, não é circular, mas é dado pelo perímetro do polígono formado no contato da gota com os pilares, como ilustra a Figura 2.27. Definindo o comprimento total da linha de contato líquido/vapor como sendo ℓ_{LV} , o comprimento da linha de contato sólido/líquido como ℓ_{SL} , e supondo que ambas as linhas de contato têm o mesmo comprimento no plano x-y, podemos escrever ℓ_{LV} e ℓ_{SL} como [52]:

$$\ell_{LV} = \ell_{SL} = 4L. \quad (2.13)$$

Usando as dimensões dos pilares, apresentadas nas Figuras 2.25 e 2.26, podemos escrever o número de pilares (N), que está debaixo da gota, como sendo [52]:

$$N = \frac{\pi L^2}{(2L)^2} 4 \left(\frac{L - Ma}{b} \right)^2, \quad (2.14)$$

onde M é o número de canais sob a gota ao longo da direção x . Quando o volume e a temperatura da gota são constantes, a diferença entre a energia livre (Função de Gibbs) da linha de contato em uma posição inicial (F_1), e a energia livre em uma posição final qualquer (F_2) é [51,52]:

$$\Delta F_{1 \rightarrow 2} = F_2 - F_1,$$

$$\Delta F_{1 \rightarrow 2} = \gamma_{LV} (S_{LV2} - S_{LV1}) + \gamma_{SL} (S_{SL2} - S_{SL1}) + \gamma_S (S_{S2} - S_{S1}), \quad (2.15)$$

onde γ_{LV} , γ_{SL} e γ_S são as tensões interfaciais líquido/vapor, sólido/líquido e sólido/vapor, respectivamente. As áreas das interfaces líquido/vapor, sólido/líquido e sólido/vapor, são representadas por S_{LV} , S_{SL} e S_S respectivamente. Geometricamente áreas S_{LV} e S_S obedecem à seguinte relação [51,52]:

$$S_{SL} + S_S = S_{\text{superfície}} = \text{constante}. \quad (2.16)$$

A passagem da linha de contato de uma posição 1 para uma posição 2 é escrita em termos das áreas das interfaces como [51,52]:

$$S_{SL1} + S_{S1} = S_{SL2} + S_{S2}. \quad (2.17)$$

Substituindo a Equação 2.14 e a Equação de Young, na equação da energia, Equação 2.15, obtêm-se [51,52]:

$$\Delta F_{1 \rightarrow 2} = \gamma_{LV} \{ (S_{LV2} - S_{SL2} \cos \theta_E) - (S_{LV1} - S_{SL1} \cos \theta_E) \}. \quad (2.18)$$

A equação precedente representa a variação da energia do sistema quando a linha de contato move-se sobre uma superfície, de uma posição 1 para uma posição 2. A gota permanece em uma posição onde as energias são equilibradas em um mínimo. Dividindo esta energia, dada pela Equação 2.18, pela tensão superficial do líquido (γ_{LV}) obtêm-se a energia relativa (F_{rel}). A energia relativa tem dimensão de área e representa um valor de energia por unidade de tensão superficial [51,52]. Tipicamente, o ângulo de contato de equilíbrio (θ_E) pode ser escrito como função da energia relativa como:

$$F_{rel} = S_{LV} - S_{SL} \cos \theta_E. \quad (2.19)$$

A questão central deste tipo de modelo é, então, escrever expressões para calcular as áreas S_{lv} e S_{sl} envolvidas.

2.4.1 - Cálculo da energia relativa

No caso de um sistema não composto, quanto uma gota de água, por exemplo, é depositada sobre uma superfície, o volume desta é o mesmo, antes e depois que os canais sejam preenchidos. Por isso o volume (V_{nc}) da gota sobre a superfície será igual ao volume da gota quando esta estiver esférica no ar:

$$V_{esfera} = V_{nc} = (4/3) \pi R^3. \quad (2.20)$$

A forma da gota no plano x-y é dada por:

$$x^2 + (z - d)^2 = R^2, \quad (2.21)$$

$$d = -L \cot \theta, \quad (2.22)$$

$$R = L (\sin \theta)^{-1}, \quad (2.23)$$

onde θ é o ângulo de contato intrínseco do material. A partir das Equações 2.16 a 2.19, o volume da gota pode ser calculado como:

$$V_{nc} = \int_0^z \pi x^2 dz + \left[4L^2 - \pi \left(\frac{L - Ma}{b} \right)^2 b^2 \right] h, \quad (2.24)$$

$$V_{nc} = \pi L^3 (\sin \theta)^{-3} \{ (1 - \cos \theta) - (1/3)(1 - \cos^3 \theta) \} + \{ 4L^2 - \pi(L - Ma)^2 \} h. \quad (2.25)$$

Pela combinação das Equações 2.20 a 2.25 é possível escrever equações para L e em função de θ . Considerando o volume da gota como sendo constante, é possível escrever uma equação do terceiro grau para L, que pode ser solucionada numericamente. O termo $L(\theta)$ está ligado ao comportamento da linha de contato que, com base na Equação 2.25, depende

do ângulo de contato. Por meio de argumentos geométricos, o cálculo das áreas S_{LV} e S_{SL} leva a [52]:

$$S_{LV} = \frac{2\pi.L(\theta)^2}{1 + \cos \theta} + h\ell_{LV}, \quad (2.26)$$

$$S_{SL} = \pi.L^2 + 4\pi.h.\frac{[L(\theta) - Ma]^2}{b} - 2.h.L. \quad (2.27)$$

Substituindo S_{LV} e S_{SL} na Equação 2.19 é possível escrever a energia relativa para o caso não composto, como função do ângulo de equilíbrio e dos parâmetros geométricos da superfície [52]:

$$F_{rel-nc} = \left(\frac{2\pi.L(\theta)^2}{1 + \cos \theta} + 4hL(\theta) \right) - \left(\pi.L(\theta)^2 + 4\pi.h.\frac{[L(\theta) - Ma]^2}{b} - 2hL(\theta) \right) \cdot \cos \theta_E. \quad (2.28)$$

Para o caso composto, quando a gota é sustentada sobre os pilares, as mesmas considerações a respeito do volume podem ser feitas, e escrevemos [51]:

$$V_{com} = \int_0^z \pi x^2 dz, \quad (2.29)$$

$$V_{esfera} = V_{com} = \pi L(\theta)^3 (\sin \theta)^{-3} \{ (1 - \cos \theta) - (1/3)(1 - \cos^3 \theta) \}. \quad (2.30)$$

As equações para as áreas serão [52]:

$$S_{LV} = \frac{2\pi.L(\theta)^2}{1 + \cos \theta} + \pi \cdot \{ L(\theta)^2 - [L(\theta) - Ma]^2 \}, \quad (2.31)$$

$$S_{SL} = \pi \cdot \left[\frac{L(\theta) - Ma}{b} \right]^2 b^2. \quad (2.32)$$

Levando as equações precedentes na Equação 2.19, é possível escrever uma equação para a energia relativa para o caso composto [51,52].

$$F_{rel-com} = \left[\frac{2\pi.L(\theta)^2}{1 + \cos\theta} + \pi.\{L(\theta)^2 - [L(\theta) - Ma]^2\} \right] - \{\pi.[L(\theta) - Ma]^2\} \cos\theta_E. \quad (2.33)$$

As equações para a energia relativa em cada caso podem ser simuladas para se obter gráficos que relacionam F_{rel} ao ângulo de contato θ . A vantagem desse modelo é que é possível simular o comportamento de um material específico pelo fornecimento do ângulo de equilíbrio (θ_E), definido como sendo igual ao ângulo de contato intrínseco. O comportamento do ângulo de contato aparente, chamado tão somente de θ neste modelo, varia na medida em que são variados parâmetros geométricos da superfície.

Como exemplo desta situação, as equações de energia (2.28 e 2.33) são simuladas para a situação em que uma gota de água de um micro litro (1 μ l) é depositada numa superfície de *politetrafluoretileno* (PTFE). O ângulo de contato da água sobre o PTFE liso é cerca 110 °C. As Figuras 2.28 e 2.29 apresentam resultados de simulações para os casos composto e não composto, respectivamente. Nestas figuras, o ponto de mínimo na energia relativa indica o ângulo de contato aparente.

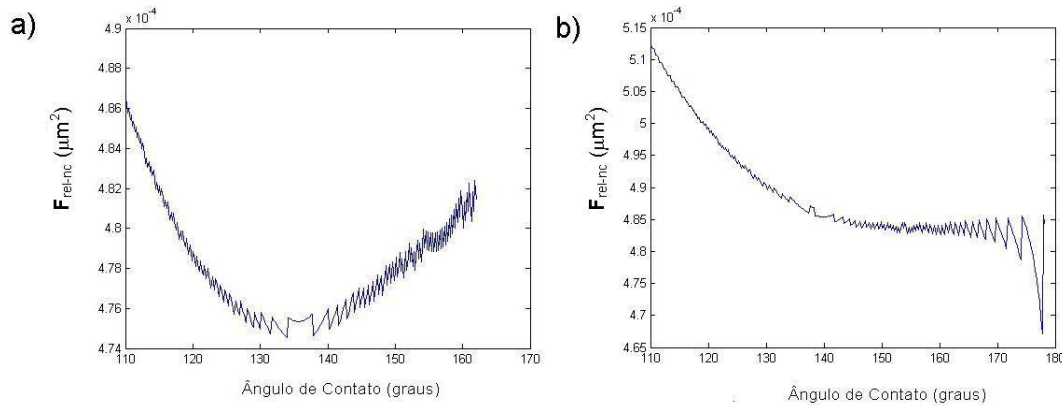


Figura 2.28: Comportamento da energia relativa para o caso não composto: a) simulação com dimensões micrométricas ($a = 10^{-7}$ m e $b = 10^{-6}$ m e $h = 10^{-7}$) e b) simulação com dimensões micro e nanométricas ($a = 10^{-8}$ m e $b = 10^{-9}$ m e $h = 10^{-7}$).

Nas Figuras 2.28a e 2.29a, as dimensões dos pilares são micrométricas, já nas Figuras 2.28b e 2.29b as dimensões combinam micro e nanômetros. Pode-se perceber que a combinação de tamanhos na ordem de micro e

nanômetros favorece a presença de ângulos mais elevados, característicos da superhidrofobicidade. Nas simulações onde foram utilizados tamanhos da ordem de micrometros, os ângulos de contato ficaram entre 135 e 155 graus. Para o caso em que são utilizadas dimensões nanométricas, os pontos de mínimo, e portanto os ângulos de contato aparentes, ficaram sempre acima de 160 graus.

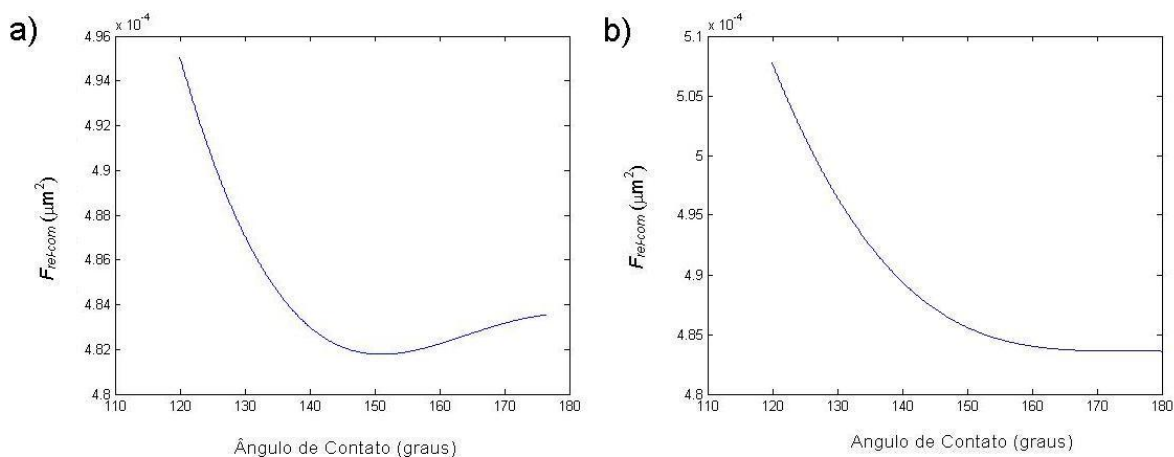


Figura 2.29: Comportamento da energia relativa para o caso composto: a) simulação com dimensões micrométricas ($a = 10^{-6}$ m e $b = 10^{-6}$ m) e b) simulação com dimensões micro e nanométricas ($a = 10^{-8}$ m e $b = 10^{-9}$ m).

As ondulações presentes nos gráficos representam pontos de equilíbrio metaestáveis, segundo os modelos de Amirfazli e Yamamoto [51,52]. Assim, esse modelo também permite avaliar quais condições oferecem menor histerese de ângulo de contato. A diferença entre dois máximos sucessivos representa a histerese de ângulo de contato. No caso desta simulação, a configuração que oferece a menor histerese é a do sistema composto. Do ponto de vista prático este resultado pode ser associado ao contato da gota com porções de ar entre os pilares, o que favorece a manifestação de elevados ângulos de contato e baixa histerese.

O confronto das escalas associadas à energia relativa pode também indicar qual é o sistema de menor energia, se composto ou se não composto. Nas condições das simulações que deram origem aos gráficos mostrados nas Figuras 2.28 e 2.29, a configuração composta proporcionou ângulos de contato

mais elevados com valores mais baixos de energia. Assim, um experimento que reproduza as condições das simulações deverá apresentar um comportamento mais próximo ao visto no modelo Cassie-Baxter.

A questão da manifestação de um regime composto ou não composto é discutida por Jung e Bhushan, Extrand, além de Carbone e Mangialardi, em trabalhos que falam sobre o comportamento da linha de contato da gota com a superfície [56-58]. De maneira geral a literatura indica que o comportamento real se aproxima de uma combinação do estado composto (Cassie-Baxter) com o estado não composto (Wenzel). Como indica a Figura 2.30, uma parte da gota avança para o interior do canal. Este comportamento, segundo estes autores depende da diferença de pressão entre o interior da gota e as vizinhanças (ΔP). A raio de curvatura (R na Figura 2.30) da parte da gota que avança no canal está associado a esta diferença de pressão e à tensão superficial do fluido (γ_{LV}):

$$R = \gamma_{LV} (\Delta P)^{-1}.$$

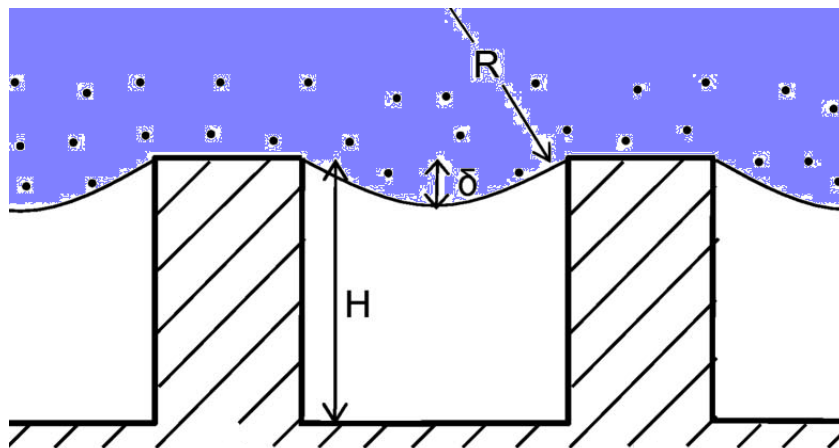


Figura 2.30: Comportamento da linha de contato de uma gota com uma superfície estruturada, Figura adaptada de [58].

Um aumento da pressão nas vizinhanças pode, por exemplo, fazer com que o fluido preencha todos os canais da superfície. Os mesmos autores relacionam o raio R às dimensões dos pilares, por isso, a idéia geral é de que o estado composto ou não composto depende também das características geométricas da superfície [56-58].

Em uma análise de microscopia eletrônica ambiental (ESEM) Nosonovsky e Bhushan estudaram o comportamento de gotas durante a condensação sobre superfícies superhidrofóbicas [59]. As superfícies estudadas por Nosonovsky e Bhushan foram estruturadas de maneira a serem constituídas por pilares, tal qual o modelo apresentado nesta seção. Os pesquisadores concluíram que a manifestação de um regime composto está ligada também à forma com que a gota cresce na superfície. A Figura 2.31 apresenta uma sequência de imagens produzidas por Nosonovsky e Bhushan. No início da condensação as gotículas preenchem todos os canais. Com o aumento do raio das gotículas ocorre uma transição do estado não composto para o estado composto. O regime de interação da gota com a superfície depende também, segundo os autores, do volume da gota [59].

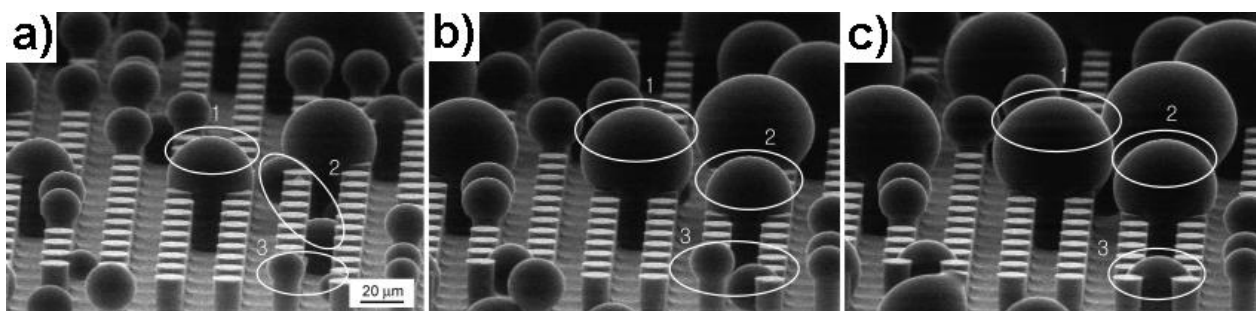


Figura 2.31: Imagens de ESEM da condensação de gotas em uma superfície superhidrofóbica. Figura adaptada de [59].

Pelo que se percebe na presente discussão o estudo do modelamento e *design* de superfícies superhidrofóbicas ainda é um tema atual e com questões, especialmente a respeito da interação sólido-líquido, a serem respondidas. Neste sentido, a presente seção não tem por objetivo esgotar as discussões nesta área, mas sim oferecer um panorama dos estudos que têm norteado a área da superhidrofobicidade. Particularmente, o assunto principal será, essencialmente, o desenvolvimento e aplicações de superfícies superhidrofóbicas.

3 - Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas

Neste trabalho é estudado o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas pela deposição de *politetrafluoretileno* (Teflon-PTFE 30 da DuPont). Os resultados obtidos com as técnicas de *eletrospray* e *aerospray* foram promissores. A deposição de *politetrafluoretileno* (Teflon-PTFE 30 da DuPont) sobre FTO (*óxido de estanho dopado com flúor*) por eletrospray resultou em ângulos de contato acima de 170 graus, característico de superfícies superhidrofóbicas. A deposição por meio do aerógrafo levou a ângulos de contato próximos a 150 graus, que também podem ser incluídos no regime superhidrofóbico.

Nas próximas seções, as técnicas de deposição e os resultados serão discutidos em maiores detalhes.

3.1 - Estruturação de Superfícies Superhidrofóbicas

Como discutido no Capítulo 2, a superhidrofobicidade de uma superfície é resultado da combinação de dois fatores: baixa energia de superfície do material e um tipo especial de rugosidade. A energia de superfície de polímeros decresce quando as ligações da composição superficial vão de $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$ [60]. Os ângulos de contato típicos desses materiais ficam entre 90 e 120 graus [60]. Por outro lado, o politetrafluoretileno (PTFE), cujo monômero é mostrado na Figura 3.1, é um exemplo de material que oferece baixos níveis de energia de superfície, pois é formado por monômeros CF_2 . Os ângulos de contato associados ficam entre 105 e 120 graus, dependendo do nível de pureza. Uma rápida análise do comportamento dos momentos de dipolo elétrico da molécula mostrada na Figura 3.1, indica que o PTFE é apolar, o que justifica os elevados ângulos de contato observados. Do ponto de vista comercial, o PTFE é bastante conhecido como um material hidrofóbico de baixíssima aderência, com inúmeras aplicações.

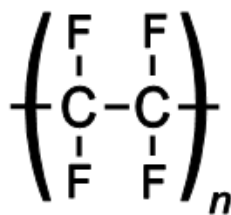


Figura 3.1 – Monômero do politetrafluoretileno (PTFE). A geometria da molécula favorece o cancelamento dos momentos de dipolo elétrico, o faz com que a molécula seja apolar.

Para obter a superhidrofobicidade em superfícies de PTFE Minko *et. al.*, por exemplo, utilizaram tratamento com plasma de oxigênio [61]. Os ângulos de contato medidos por Minko *et. al.* chegaram a 160 graus. Lau *et. al.* realizaram deposição de PTFE por vapor químico sobre nanotubos de carbono, obtendo ângulos de contato de 170 graus [62]. Utilizando deposição de PTFE por meio de bombardeamento iônico (*sputtering*) Stelmachuk *et. al.* produziram filmes em que os ângulos de contato chegaram a 146 graus [63]. Tensionando uma fita de PTFE (popularmente conhecida como *veda rosca*) Zhang *et. al.* obtiveram ângulos de contato superiores a 160 graus [64].

Justamente por conta de suas propriedades hidrofóbicas, comportamento confirmado pela literatura [61-64], o material escolhido para o desenvolvimento de superfícies foi o PTFE (*Teflon R PTFE 30 da DuPont*). O memorial descritivo deste produto é mostrado na Figura 3.2. Existem inúmeros outros produtos de PTFE em suspensão, sendo cada qual utilizável em diferentes aplicações, mas o *Teflon PTFE 30* é o mais comum desta família. Os primeiros testes de estruturação de superfícies foram feitos com a técnica de eletrospray. O substrato para a deposição foi o *óxido de estanho dopado com Flúor* (FTO), um polímero condutor produzido pela *Flexitec Eletrônica Orgânica*, cuja resistência é de $15 \Omega/\square$ [60].



Teflon® PTFE 30

fluoropolymer resin

Aqueous Dispersion

Brand

Teflon® is a registered trademark of DuPont for its brand of fluoropolymer resins, which can only be licensed by DuPont for use in approved applications. Customers who wish to use the *Teflon®* trademark in connection with DuPont products under license from DuPont should contact (800) 262-2745. Without a license, customers may not identify their product as containing *Teflon®*, but may refer to the resin as PTFE fluoropolymer dispersion 30.

Description

Teflon® PTFE 30 fluoropolymer resin is a negatively charged, hydrophobic colloid containing approximately 60% (by total weight) of 0.05 to 0.5 µm polytetrafluoroethylene (PTFE) resin particles suspended in water. A milky white liquid, *Teflon®* PTFE 30 also contains approximately 6% (by weight of PTFE) of a nonionic wetting agent and stabilizer. Viscosity at room temperature is approximately 20 cP. Nominal pH is 10.

Compared with other grades of PTFE dispersions, *Teflon®* PTFE 30 is a general-purpose product, often preferred for impregnating woven goods and for some coating processes. It imparts some of the unique properties of PTFE resin to porous structures.

When properly processed, the PTFE resin in *Teflon®* PTFE 30 exhibits the superior properties typical of the fluoropolymer resins: retention of properties after service at 260°C (500°F), useful properties at -240°C (-400°F), chemical inertness to nearly all industrial chemicals and solvents, and low friction and antistick surfaces. Dielectric properties are outstanding and stable with frequency and temperature. Refer to **Table 1** for typical property data.

Typical End Products

Teflon® PTFE 30 is used to impregnate packings made from braided fibers for severe chemical and thermal service; to coat glass fabric for industrial conveyor belting, nonadhesive separator sheets for laminating and press blankets, and gaskets; and as surface coatings for other substrates.

FDA Compliance

Properly processed products (sintered at high temperatures common to the industry) made from *Teflon®* PTFE 30 resin can qualify for use in contact with food in compliance with FDA Regulation 21 CFR 177.1550. Products made from unsintered dispersion do not comply.

Processing

PTFE resin does not respond to solvent or melt processes. A dispersion of PTFE particles provides an alternate method for making coated or impregnated products.

Conventional dip or flow techniques can be used for coating or impregnating other products with *Teflon®* PTFE 30. The resin particles can be consolidated by heat into a coherent matrix or coating or left as particles to influence the properties of a finished product.

A continuous PTFE resin coating on woven fabrics can be made by dip coating. Successive passes must be used to build up thickness slowly and without cracks. Each coating layer is usually dried to remove water (typically at 120°C [250°F]), baked to remove the wetting agent (typically at 290°C [554°F]), sometimes calendered, and finally heated above the crystalline melting point of the resin particles (approximately 337°C [639°F]). Glass, PTFE, *Nomex®* aramid fiber, *Kevlar®* aramid fiber, or other high-temperature resistant fibers must be used.

Teflon®, Nomex®, and Kevlar® are registered trademarks of DuPont.

Figura 3.2: Memorial descritivo do *Teflon PTFE 30* - Dupont do Brasil.

O fenômeno de eletrospray foi primeiramente descrito em 1902 por Cooley [60], e consiste na formação de um spray de um líquido ou suspensão por meio um alto campo elétrico.

No presente trabalho a deposição da emulsão coloidal de PTFE se deu por uma diferença de potencial de 6000 volts entre o substrato condutor, no caso o FTO, e a agulha de uma seringa de 3 ml que contém o material a ser depositado, como mostra a Figura 3.3.

O pistão da seringa é empurrado por um motor de corrente contínua (DC) a uma taxa de bombeamento é de 10 μ l/min. Devido ao intenso campo elétrico o material no interior do capilar agulha é eletrizado. A gota líquida assume uma forma cônica, conhecida como *cone de Taylor* [66].

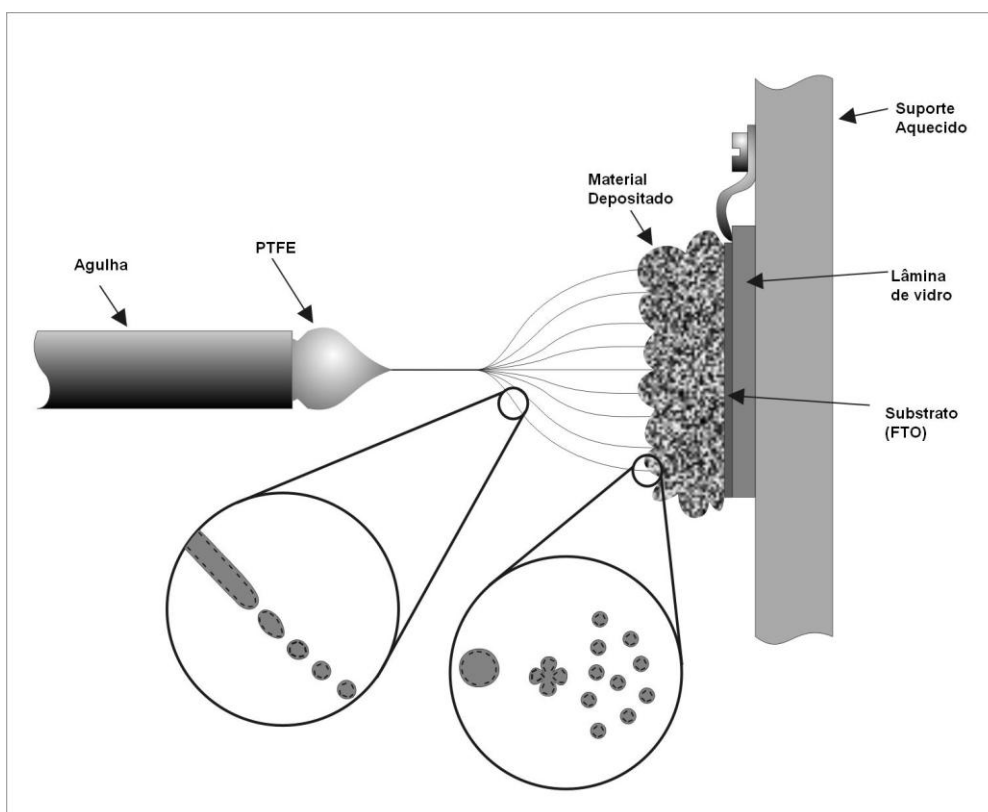


Figura 3.3: Esquema do processo de deposição por eletrospray.

Da ponta do cone um filamento líquido é ejetado, e as cargas no interior desse filamento tendem a separar-se por repulsão Coulombiana, provocando

uma força de ruptura do mesmo. Quando essa repulsão Coulombiana supera a tensão superficial do líquido, a gota explode em gotículas ou filamentos, formando uma névoa. As partículas mais massivas da névoa se perdem pelo efeito da gravidade, enquanto as menores são depositadas na superfície do substrato. Como temos a formação de partículas no processo, chamamos a técnica de eletrospray. Quando ocorre a formação de filamentos, por outro lado, denominamos a técnica de *eletrospinning*.

No processo comum de eletrospray o material ejetado, ainda líquido, tende a solidificar devido à evaporação do solvente empregado no processo. Não é este o caso do eletrospray da suspensão de PTFE. A água não volatiliza no processo.

Conforme orientação do fabricante, o substrato permanece aquecido a 150 graus Celsius durante a deposição para que ocorra a evaporação da água e o material não escorra sobre o substrato. Este é exatamente o ponto onde o processo de eletrospray desenvolvido neste trabalho diverge dos métodos de aspersão da suspensão de teflon em processos industriais. E é exatamente aí que nasce o material superhidrofóbico.

Com o tratamento em 150 °C, ocorrido durante a deposição, as superfícies ainda molham, por isso após o processo de deposição as amostras são tratadas termicamente conforme as especificações do fabricante, Figura 3.2. O tratamento térmico é feito inicialmente à temperatura de 290 graus, para a evaporação de agentes molhantes e estabilizadores. Segundo o fabricante estes aditivos representam 6% da suspensão. A cura final das amostras é realizada a 340 graus Celsius. O tratamento térmico tem como objetivo eliminar o solvente e os compostos tenso-ativos que mantêm o polímero em suspensão coloidal.

3.1.1 - Caracterização das Superfícies

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das amostras foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Foi utilizado um

equipamento JEOL JSM 6360-LV nestas análises. A caracterização da topografia das superfícies foi feita por meio de microscopia de força atômica (AFM), no Centro de Microscopia de Força Atômica da UFPR. Neste caso utilizou-se um equipamento Shimadzu SPM-9500J3, operando no modo dinâmico.

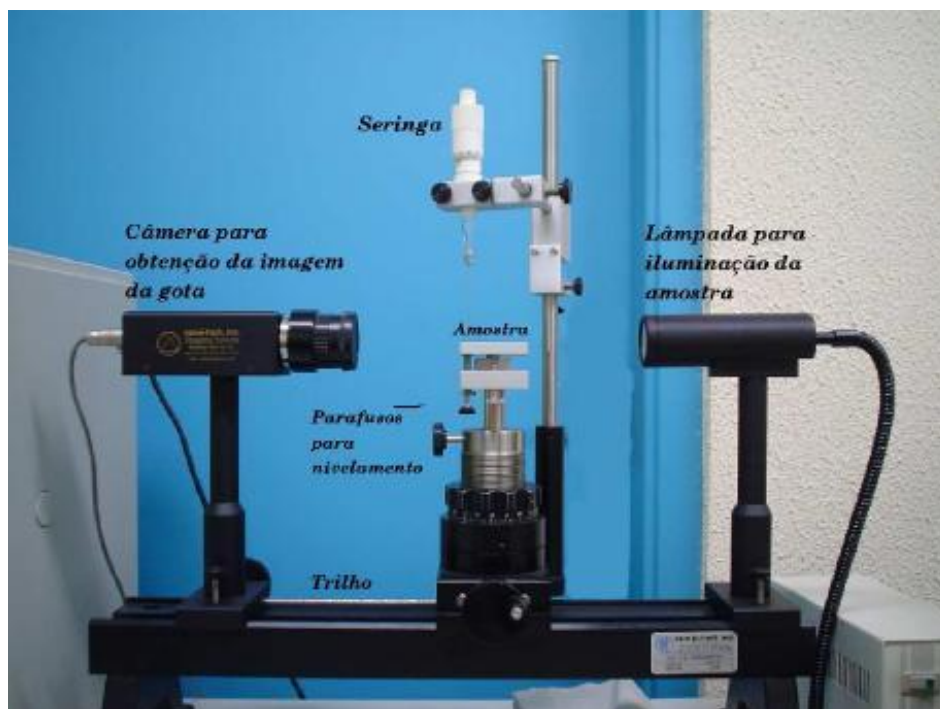


Figura 3.4: Foto do conjunto associado ao goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato. Este sistema se localiza no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP, em Sorocaba-SP.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP em Sorocaba. O equipamento utilizado para estas medidas foi um goniômetro Ramé-Hart 100-00. Este equipamento, mostrado na Figura 3.4, possui uma câmera (CCD) que grava a imagem de uma gota de 1 μl depositada na superfície em estudo. Esta imagem é tratada num algoritmo que determina o ângulo de contato. O líquido utilizado para as medidas de ângulo de contato é a água deionizada. Entretanto, o equipamento permite que sejam realizadas medidas de energia de superfície. Neste caso foi utilizado diiodometano (CH_2I_2). Este fluido apolar interage com os componentes dispersivos da superfície, enquanto a água, altamente polar, interage com os componentes polares [16].

Como apontado na Seção 2.1, a energia de uma superfície pode ser descrita pela soma de componentes dispersivos (d) (associados aos grupos apolares) e polares (p) (associados aos grupos polares). O programa do goniômetro possui em seu algoritmo as tensões superficiais da água deionizada (γ_1) e do diiodometano (γ_2). Com o uso da Equação 2.7 (mostrada novamente na seqüência) para cada líquido, o algoritmo do programa do goniômetro monta um sistema de equações e calcula as componentes polares e dispersivas da energia de superfície [16]:

$$\gamma_{LV} (\cos\theta + 1) = \frac{4(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p}. \quad (3.1)$$

As amostras estudadas foram obtidas fazendo-se variar o tempo de deposição desde 30s até 20 min. A Figura 3.5a mostra a imagem de SEM de uma amostra obtida com 30 segundos de deposição. Nesta imagem percebe-se que a deposição por eletrospray leva à formação de partículas esféricas sobre a superfície. Esta imagem foi analisada por meio de um programa de tratamento de imagens, o *Image Tool*. Este procedimento revelou que as partículas têm dimensões que variam de alguns nanômetros até alguns micrometros como mostra a Figura 3.5b.

A parte mais escura do gráfico mostrado na Figura 3.5b, indica a faixa dos tamanhos de partículas apontados pelo fabricante, que vai de 0,05 a 0,5 micrometros, como indica o manual mostrado na Figura 3.2. O processo de deposição leva a formação de aglomerados maiores que os tamanhos indicados pelo fabricante, a faixa de tamanhos destas partículas, que vai de 0,5 μm a 2,5 μm , é mostrada na parte mais clara do gráfico.

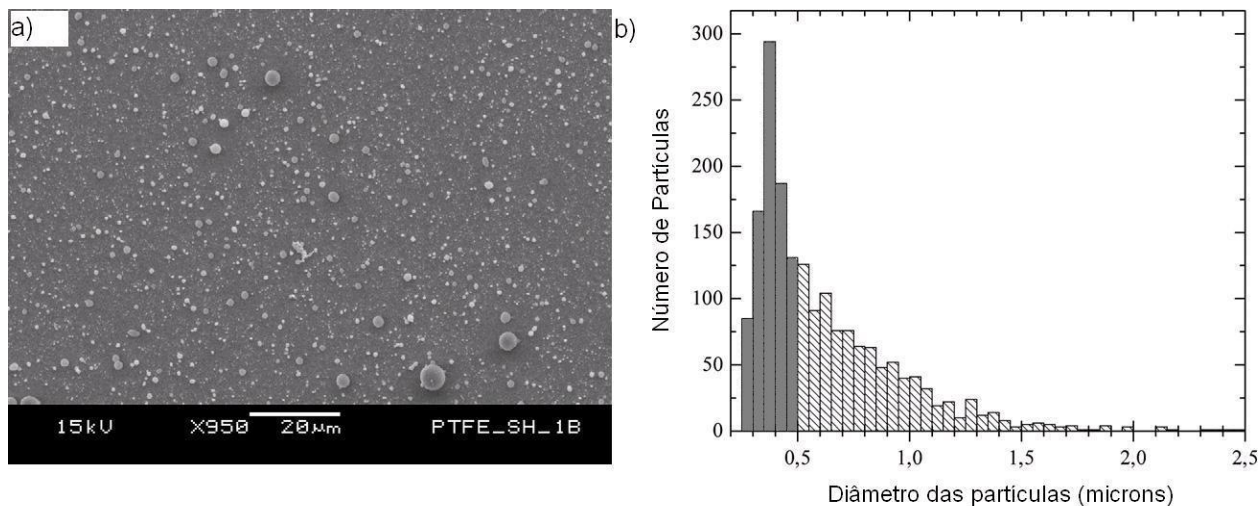


Figura 3.5.: Análise da amostra obtida com 30 segundos de deposição: a) imagem em SEM com aumento de 950 vezes; b) distribuição de tamanhos das partículas de PTFE.

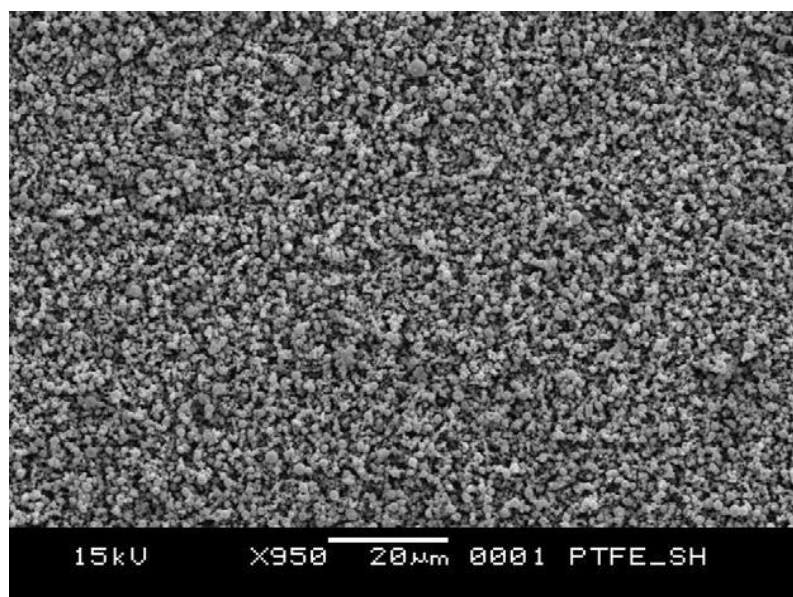


Figura 3.6: Imagem em SEM da amostra de PTFE obtida com 20 min de deposição por eletrospray.

Na Figura 3.6 é mostrada a imagem de SEM da superfície de PTFE com 20 minutos de deposição. A análise da imagem da Figura 3.6 mostra que um aumento no tempo de deposição implica em maior acúmulo das partículas que formam uma camada extremamente porosa. A Figura 3.7 mostra uma maior magnificação da amostra produzida com 20 minutos de deposição. Uma inspeção desta figura mostra não apenas a presença de estruturas nano e micrométricas, mas também o fato de estas estruturas serem auto-similares,

levando a uma natureza fractal da superfície, o que na literatura é por vezes chamado de estruturas hierarquicamente organizadas [20].



Figura 3.7: Imagem que mostra a auto-similaridade das partículas de PTFE depositadas por eletrospray.

Os resultados indicados pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram confirmados pela análise de microscopia de força atômica. A Figura 3.8 mostra uma imagem de AFM da amostra obtida com 20 minutos de deposição. A área de varredura foi de $3.75 \times 3.75 \mu\text{m}^2$. Novamente é possível perceber a presença de micro e nano estruturas.

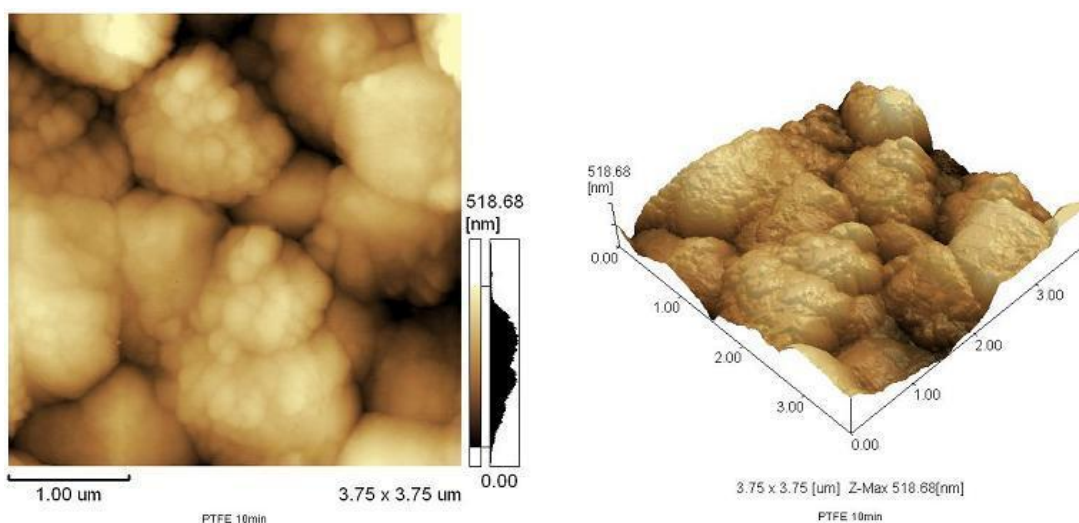


Figura 3.8: Imagem em AFM da amostra de PTFE obtida com 20 min de deposição por eletrospray.

O programa de tratamento de imagens do AFM oferece a possibilidade de análise da topografia da superfície, podendo inclusive, calcular a média quadrática da rugosidade (RMS - do inglês *root mean square*) e a dimensão fractal da superfície. A média quadrática da rugosidade (RMS) da superfície foi de 114 nm e a dimensão fractal (D) obtida foi de 2.1, o que confirma a presença de estruturas auto-similares na superfície. No Apêndice A é feita uma breve descrição do método da contagem de caixas (do inglês *box counting*), utilizado pelo programa do AFM para o cálculo da dimensão fractal.

3.1.2 - Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato revelaram o resultado mais interessante de todo o trabalho. A Figura 3.9 mostra uma imagem do perfil da gota obtida no goniômetro. O ângulo de contato medido na amostra com 10 minutos de deposição chegou a 174 graus, o que caracteriza a superfície de PTFE obtida por eletrospray como superhidrofóbica.

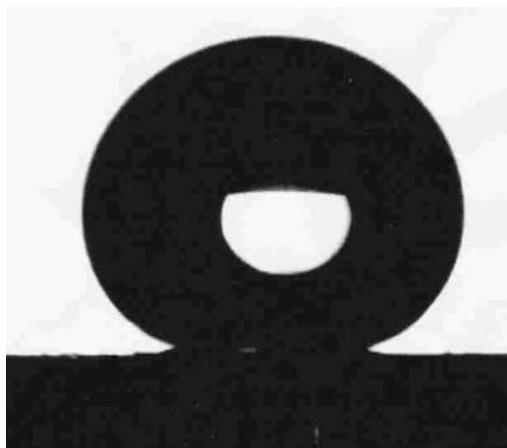


Figura 3.9: Perfil da gota de água deionizada sobre a superfície de PTFE obtida com 10 min de deposição por eletrospray. Esta imagem foi obtida na ocasião da medida de ângulo de contato.

Utilizando um plano inclinado de elevação variável com escala em graus, foi possível verificar o ângulo de deslizamento. Detectou-se que uma inclinação de 2.1 ± 0.5 graus a partir da horizontal a gota já escapa da superfície. Este resultado confirma novamente o caráter superhidrofóbico da superfície, pois, como indicado na Seção 2.3, um baixo ângulo de deslizamento (ou rolamento) está associado a uma baixa histerese de ângulo de contato. Aliás, a medida

deste ângulo representou uma dificuldade adicional, uma vez que é bastante difícil manter uma gota de água sobre a superfície. Tal fato implicou na realização de um conjunto de 10 medidas diferentes no ângulo indicado.



Figura 3.10: Foto de uma gota de água sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE.

Na Figura 3.10 é mostrada a foto de uma gota sobre a superfície de PTFE superhidrofóbica, é possível perceber que a gota mantém uma forma praticamente esférica.

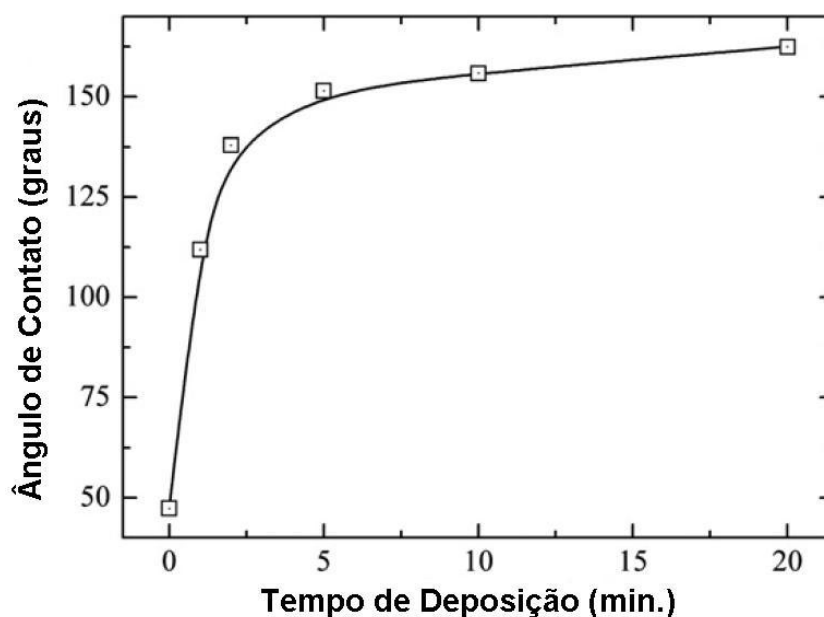


Figura 3.11: Comportamento do ângulo de contato em função do tempo de deposição.

A Figura 3.11 mostra a evolução do ângulo de contato da gota em função do tempo de deposição da camada de PTFE. Nota-se que a camada depositada já apresenta característica hidrofóbica a partir de alguns minutos de deposição passando para superhidrofóbica após 5 minutos de deposição. Esta tendência está ligada ao fato de que, após 5 minutos, a superfície do substrato já toda coberta com o material e com a rugosidade característica estabelecida.

A Figura 3.11 aponta ainda, para uma dependência entre o tempo de deposição e a evolução do ângulo de contato da amostra. Os resultados apresentados apontam para uma saturação no ângulo de contato a partir de 20 minutos de deposição. Contudo, não há ainda uma relação fixa entre o tempo de deposição por eletrospray e o ângulo de contato, pois, devido às características da dispersão do PTFE, com frequência ocorre um acúmulo de material na ponta da agulha ou mesmo o entupimento da mesma. Estas ocorrências implicam em severas variações na taxa de deposição, o que implica em variações na taxa de cobertura da superfície. Por outro lado, os resultados obtidos com deposições acima de 20 minutos confirmam a viabilidade da técnica de eletrospray na produção de superfícies superhidrofóbicas de PTFE.

Os ângulos de contato medidos estão associados à presença de ligações com flúor (particularmente CF_2) na superfície do PTFE. A presença destas ligações implica em baixos níveis de energia de superfície. Esta expectativa foi confirmada pelas medidas realizadas utilizando água e diiodometano. Utilizando o programa do goniômetro, os valores obtidos para a energia de superfície do PTFE superhidrofóbico foram de 2.5 mN/m. Valor este que contrasta com os 21.77 mN/m medidos em lâminas lisas do PTFE comercial liso. Os valores de energia de superfície medidos confirmam a natureza superhidrofóbica do PTFE estruturado por eletrospray. Esta característica está ligada aos baixos valores de energia e superfície do PTFE, combinados com a presença de nano e microestruturas hierarquicamente organizadas, conforme mostram as imagens de SEM e AFM.

3.1.3 - Tratamento Térmico

O comportamento das amostras estudadas indica que o tratamento térmico é fundamental na obtenção dos resultados com a superfície superhidrofóbica de PTFE. Neste sentido uma amostra da dispersão líquida do PTFE fornecido pelo fabricante, foi submetida a um ensaio de Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), em um analisador térmico modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e, mostrado na Figura 3.12, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná. Neste equipamento a amostra líquida foi aquecida de 30 °C to 650 °C, a uma taxa de 10 °C/min. Na análise de TGA é obtida a perda de massa da amostra, já a análise de DTA apresenta as trocas de calor ocorridas durante o ensaio.



Figura 3.12: Equipamento utilizado nas análises de TGA e DTA.

A Termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é registrada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um aquecimento. Nesta análise o equipamento funciona como uma *termo balança de precisão* que mede o decréscimo da massa do material enquanto este é aquecido. Na Análise Térmica Diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre a substância estudada (porta amostra) e um material de referência é medida em função do aquecimento. Esta comparação permite associar ao material estudado, a

manifestação de processos onde ocorram trocas de energia entre amostra e vizinhanças.

Um estudo relativo ao processo de cura das amostras também foi realizado. Neste estudo, um conjunto de amostras foi submetido a tratamentos térmicos em condições diferentes, variando temperaturas e tempos de tratamento. Estas condições são mostradas na Tabela 3.1

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de tratamento (min.)
1	250	5
2	250	10
3	250	15
4	340	5
5	340	10
6	340	15
7	400	5
8	400	10
9	400	15

Tabela 3.1: Condições de tratamento térmico das amostras de PTFE em função da temperatura e do tempo de tratamento.

3.1.3.1 Resultados dos ensaios de tratamento térmico

A Figura 3.13 mostra os resultados da análise de TGA (linha contínua) e DTA (linha tracejada). Três distintas fases de perda de massa são percebidas pela curva de TGA. De 30 °C a 125 °C, cerca de 28 % da massa da suspensão é perdida mediante a ocorrência de uma reação endotérmica, cujo máximo se dá em 110 °C. Este evento está associado à evaporação de água e de outros agentes mais voláteis que compõem a dispersão de PTFE.

Entre 160 °C e 250 °C, 4 % da massa é perdida em uma reação exotérmica. Provavelmente, este evento esteja associado à decomposição de agentes surfactantes presentes no produto original.

Finalmente, acima de 450 °C inicia-se um processo de decomposição exotérmica da amostra (tipicamente uma combustão). Após este evento, sobram somente 0,16 % da massa original.

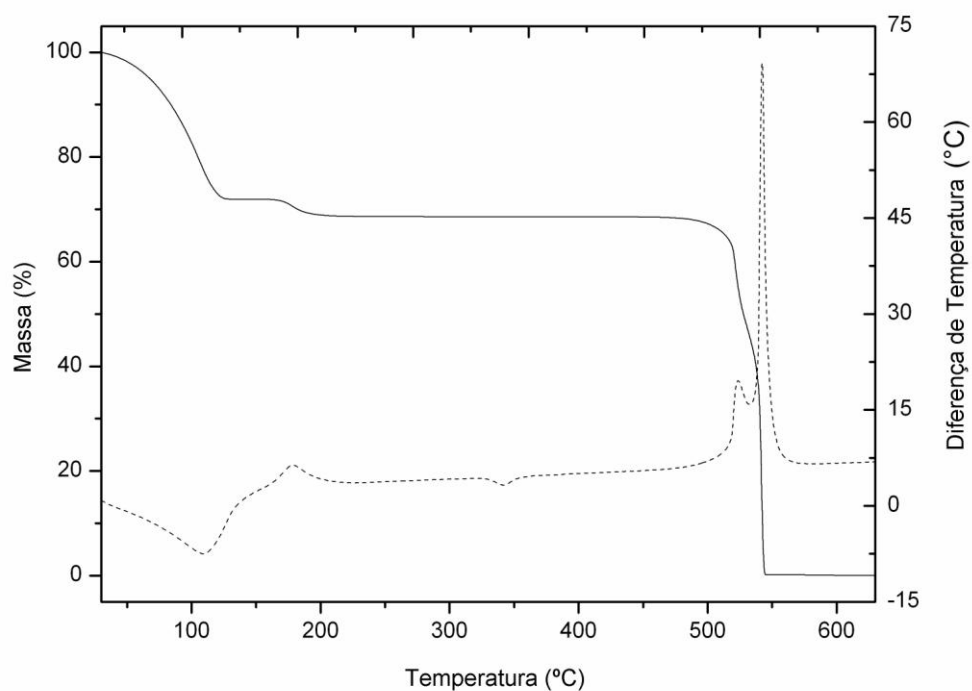


Figura 3.13: Resultados dos Ensaio de TGA e DTA. A linha contínua representa o ensaio de TGA; a linha tracejada representa o ensaio de DTA.

Deve-se ressaltar a manifestação de um evento endotérmico ocorrido na faixa de 340 °C, no qual não se manifesta perda de massa. É nesta faixa de temperatura que, de acordo com o fabricante, ocorre a cura do material. Este evento endotérmico está possivelmente relacionado a um processo de sinterização, observado na superfície superhidrofóbica de PTFE.

Os ensaios de TGA e DTA confirmaram ainda que o PTFE é um material bastante estável termicamente. Entre o início da secagem e o início da combustão houve uma diferença de 300 °C. Tal fato, juntamente com a sua inércia química, justifica a importância do PTFE no revestimento de superfícies [66].

Na figura 3.14 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para amostras produzidas por eletrospray antes (Figura 3.14a) e depois da cura (Figura 3.14b) a 340 °C.

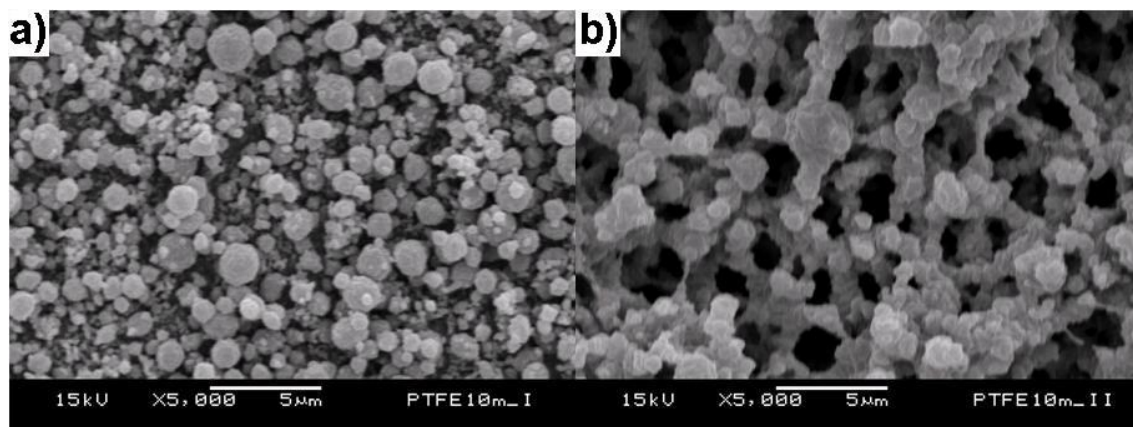


Figura 3.14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras com tratamentos térmicos em temperaturas diferentes: a) tratada a 150 °C - não curada; b) tratada a 340 °C – curada.

Pelas imagens da Figura 3.14b é possível perceber a manifestação de ligações entre as estruturas. Tais ligações não foram encontradas em amostras tratadas a 150 °C, caso mostrado na Figura 3.14a, ou em 250 °C. A imagem mostrada na figura 3.14b confirma a ocorrência de um processo da sinterização a 340 °C, como já indicava o fabricante.

Medidas de ângulo de contato não indicaram quaisquer diferenças entre as amostras tratadas em 250 °C, 340 °C ou 400 °C, como indica a Figura 3.15a. Também não foi detectada nenhuma mudança em função do tempo de tratamento térmico das amostras, como apresentado na Figura 3.15b.

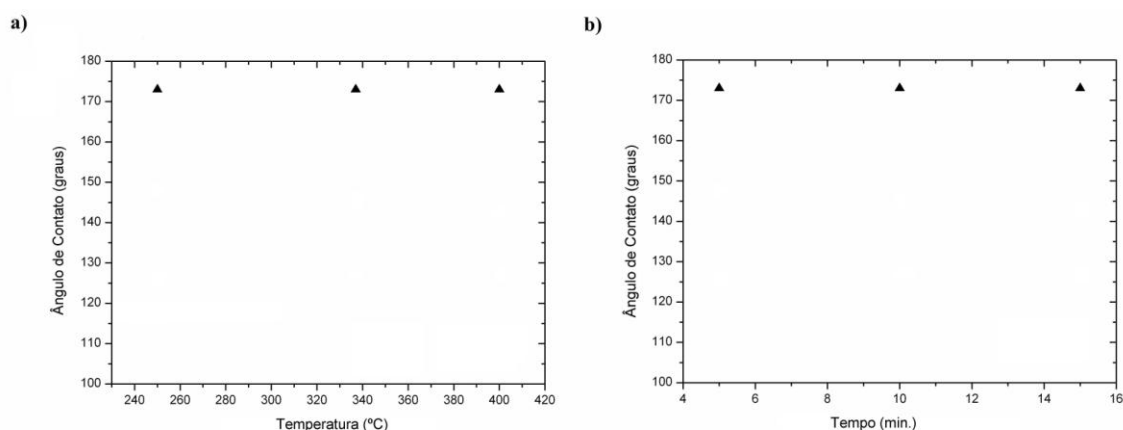


Figura 3.15: Ângulo de contato para água em superfícies superhidrofóbicas de PTFE produzidas por eletrospray tratadas em diferentes temperaturas e em diferentes tempos.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.15a e 3.15b são coerentes com o fato de que, segundo os estudos de TGA e DTA, os agentes surfactantes da dispersão do PTFE sofrem decomposição entre 160 °C e 250 °C, e uma vez que os filmes são bastante finos, com espessuras da ordem de dezenas de microns, 5 minutos já são suficientes para a realização da cura. Além disso, a rugosidade característica da superfície já é estabelecida durante a deposição, por isso, a propriedade superhidrofóbica do material é estabilizada tão logo os agentes surfactantes sejam decompostos. Nas medidas realizadas, o processo de sinterização que tem lugar em cerca de 340 °C não teve influência nos ângulos de contato.

3.1.4 - Comparação com outras técnicas

Os excelentes resultados obtidos com a técnica de eletrospray foram adicionalmente comparados com as deposições realizadas com outras duas técnicas. Utilizamos para medida de comparação a técnica do *Aerospray* e a técnica do *Spin-Coating*.

3.1.4.1 - Preparação das amostras

O aerospray, preparado com um aerógrafo, consiste na pulverização da solução na forma de um aerossol. O propelente utilizado foi o nitrogênio a uma pressão de 50 psi. Uma inspeção visual é feita durante a deposição com o aerógrafo para um controle da uniformidade e espessura da deposição. A deposição foi feita mantendo-se a pistola do aerógrafo a cerca de 20 cm do substrato. Assim como na deposição por eletrospray, o substrato, também FTO, foi mantido a 150 °C.

A técnica do spin-coating consiste em gotejar o material sobre um substrato que é posto a girar em torno do próprio eixo em altas velocidades angulares. As amostras foram produzidas mediante a deposição de 100 ml de suspensão de PTFE sobre substratos de FTO. A rotação foi de 720 rpm por 10

segundos. Ao contrário das outras duas técnicas, no spin-coating o substrato permaneceu à temperatura ambiente por razões técnicas.

As amostras produzidas pelas três técnicas receberam o mesmo tratamento térmico (290 graus e 340 graus Celsius, como discutido na Seção 3.1). O comportamento dessas amostras foi comparado com uma amostra de teflon comercial liso.

A caracterização das amostras, por medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (SEM), foi feita nos mesmos equipamentos apresentados na Seção 3.1.1. Um estudo do perfil de rugosidade das amostras foi realizado em um perfilômetro stylus Dektak D150, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP Sorocaba. A varredura foi feita ao longo de linhas de 500 μm sobre as amostras, por uma sonda de 12,5 μm de raio. A força ajustada para a varredura foi de 9,81 mN. A elevada rugosidade de algumas impediu o uso de microscopia de força atômica (AFM).

3.1.4.2 Resultados da comparação

Os valores medidos para os ângulos de contato são apresentados na Tabela 3.2. O ângulo de contato obtido com a técnica de aerospray foi de 150 graus, enquanto que para a amostra obtida por spin-coating este valor foi de cerca de 120 graus. Somente as amostras produzidas por eletrospray e aerospray manifestam a superhidrofobicidade. A amostra produzida por spin-coating tem um comportamento hidrofóbico, bastante próximo ao do PTFE comercial.

Técnica	Eletrospray	Aerospray	Spin-Coating	PTFE Comercial
Ângulo de Contato (graus)	174 ± 3	150 ± 3	120 ± 3	109 ± 3

Tabela 3.2: Ângulos de contato medidos nas amostras produzidas pelas três técnicas e o ângulo de contato da amostra comercial.

Tanto para as amostras produzidas por aerospray quanto para as amostras produzidas por spin-coating, os ângulos de contato foram bem menores que os 174 graus obtidos pela técnica de eletrospray, confirmando a hipótese de que o ângulo de contato não depende apenas do material que constitui a superfície, mas também da morfologia da mesma. O perfil das gotas de água deionizada depositadas sobre cada amostra é mostrado na Figura 3.16.

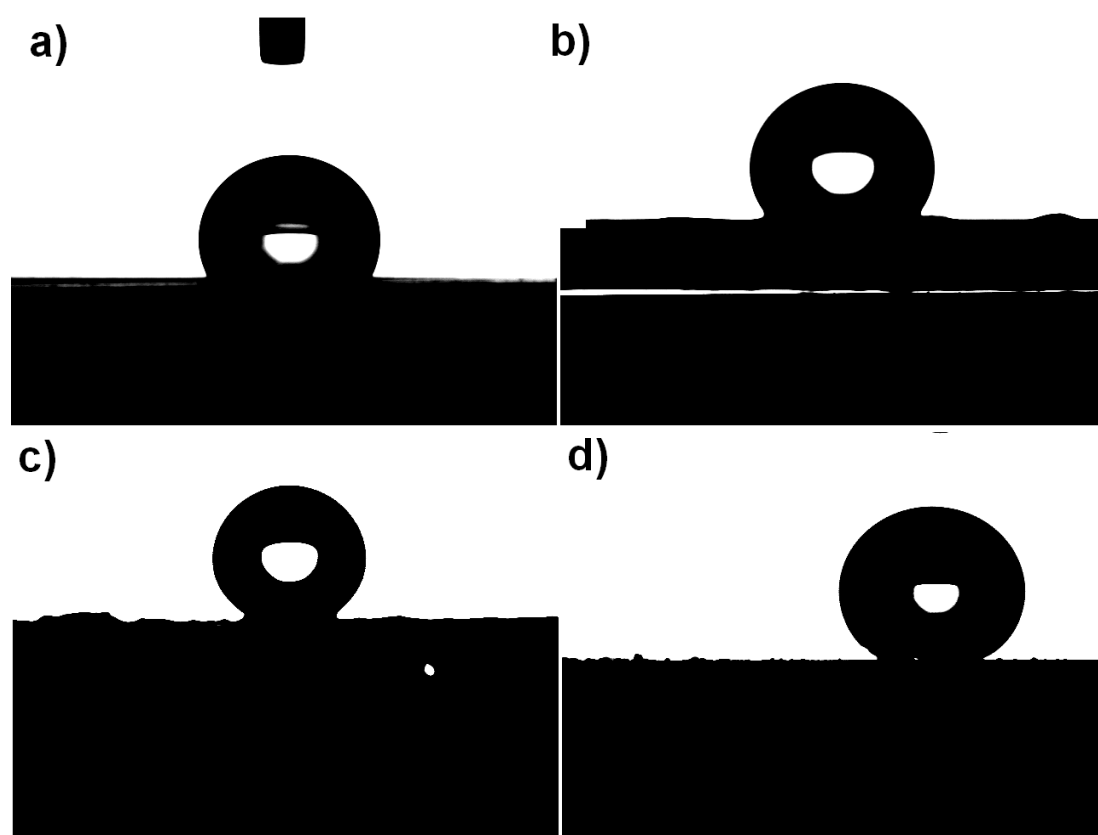


Figura 3.16: Perfil de gotas de água deionizada sobre superfícies PTFE estudadas: a) PTFE comercial liso; b) spin-coating; c) aerospray e d) eletrospray.

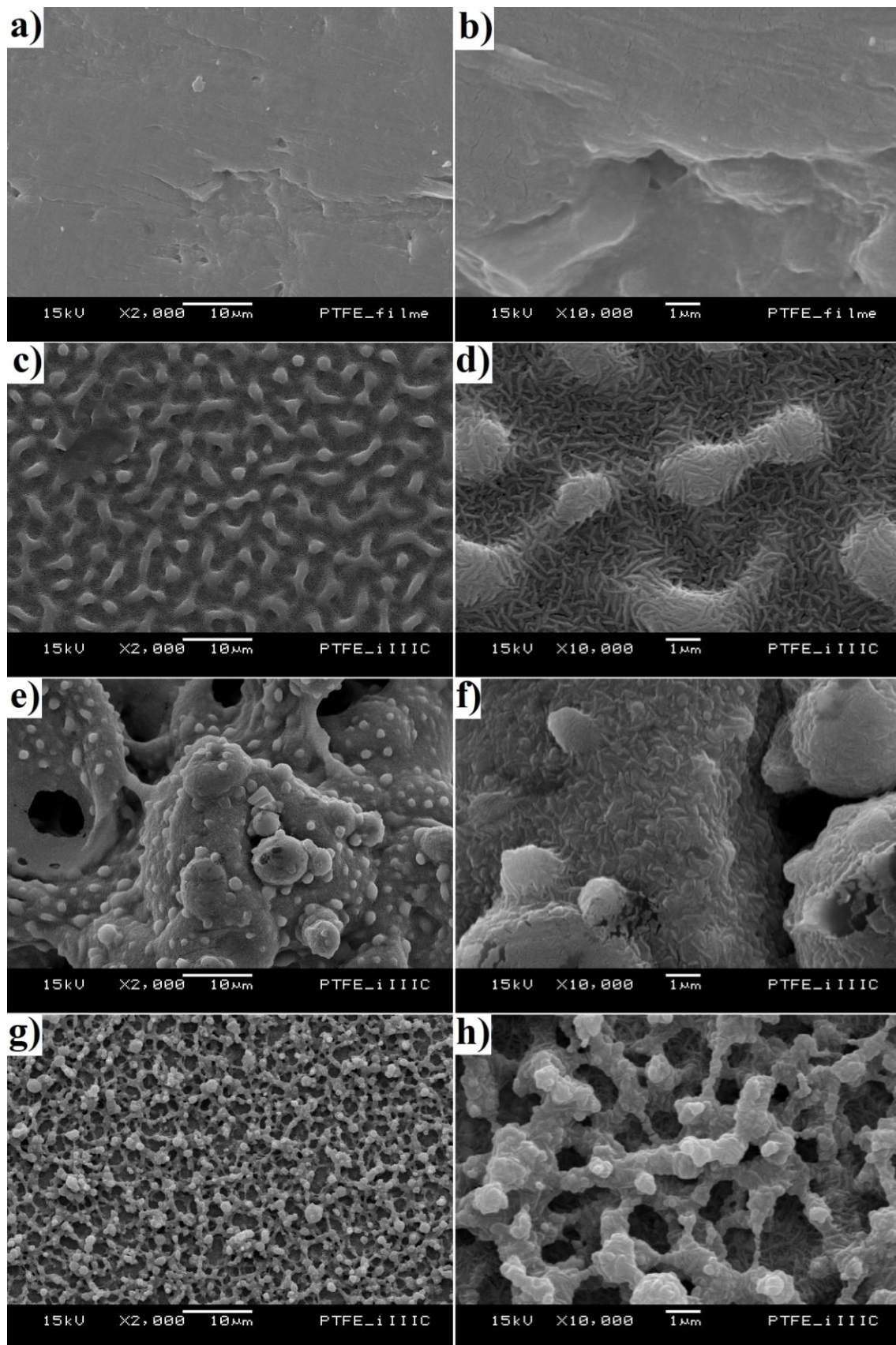


Figura 3.17: Imagens em SEM de superfícies de PTFE estudadas: a) e b) PTFE comercial liso; c) e d) spin-coating; e) e f) aerospray; g) e h) eletrospray. As figuras à esquerda têm magnificação de 2000 vezes, e as figuras à direita têm magnificação de 10000 vezes.

A Figura 3.17 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas com cada uma das três técnicas, bem como a imagem para o PTFE comercial liso.

Pelas Figuras 3.17a 3.17b percebe-se que a superfície do PTFE comercial é bastante lisa, comparada com as demais. Nas Figuras 3.17c e 3.17d, observa-se que a superfície produzida por spin-coating é coberta por nanoestruturas que se parecem com uma *colônia de vermes*. A amostra apresenta dois tipos de estruturas. Uma com tamanhos próximos a 5 μm rodeada por outras estruturas de tamanhos *sub-micrométricos*. As estruturas percebidas nestas amostras são muito suaves e aparentemente não influenciam no ângulo de contato.

Na inspeção das Figuras 3.17e juntamente com a Figura 3.17f é possível notar que as amostras produzidas por aerospray também possuem estruturas de diferentes escalas. Neste caso notam-se estruturas que possuem tamanhos próximos de 8 μm , rodeadas por outras estruturas menores de cerca de 1 μm . Ambas as estruturas são constituídas por nanoestruturas semelhantes às encontradas nas amostras produzidas por spin-coating.

As amostras produzidas por eletrospray apresentam microestruturas, sobre as quais se encontram nanoestruturas, como se pode ver nas Figuras 3.17g e 3.17h. É esta combinação, por vezes chamada de hierarquicamente organizada, que favorece o caráter superhidrofóbico das superfícies.

O perfil de rugosidade das amostras é mostrado na Figura 3.18. Apesar de a sonda do perfilômetro não permitir um estudo em escala nanométrica, é possível perceber relevantes diferenças na rugosidade das amostras. A baixa rugosidade das amostras de PTFE produzidas por spin-coating, mostrada na Figura 3.18a é evidente. Na Figura 3.18b o perfil de rugosidade desta mesma amostra é mostrado em uma escala diferente, e desta figura é possível perceber que a rugosidade só se manifesta em escala nanométrica.

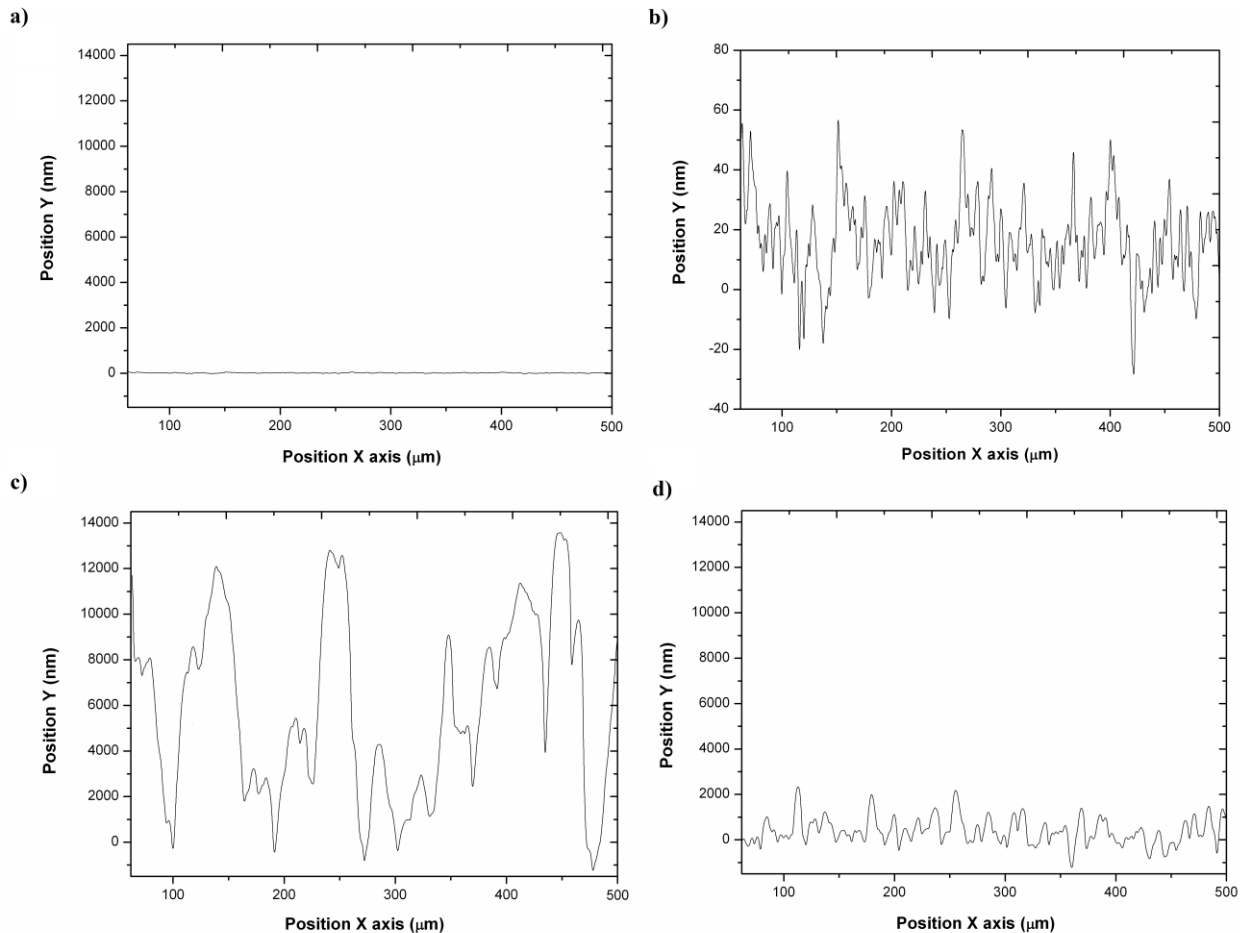


Figura 3.18: Resultados de perfil de superfície para as amostras produzidas por: a) e b) spin-coating; c) aerospray e d) eletrospray.

Embora mais rugosa que as demais, a amostra produzida por aerospray (Figura 3.18c) não apresenta uma combinação de escalas que favoreça a superhidrofobicidade, como acontece com as amostras produzidas por eletrospray (Figura 3.18d).

3.1.5 - Comentários adicionais

Apesar de não oferecer ângulos de contato tão elevados, a técnica de aerospray possibilita a estruturação de superfícies em áreas maiores e com uma razoável resistência mecânica. Mesmo em se tratando de um estudo ligado ao comportamento da superfície, deve-se ressaltar que as espessuras obtidas com esta técnica chegaram a 1,5 mm, bem maiores que as espessuras encontradas com a técnica de eletrospray, que não passaram de 100

micrometros. Assim, a técnica de aerospray pode ser utilizada na produção de tecidos de PTFE, o que abre caminho para um grande conjunto de aplicações que podem ser a produção de filtros para separação entre água e óleo ou até a fabricação de velames superhidrofóbicos para barcos.

É importante ressaltar que o comportamento das superfícies produzidas por aerospray e eletrospray é bastante próximo ao comportamento simulado pelo modelo de Amirfazli e Yamamoto [51,52]. Em particular, as superfícies produzidas por aerospray têm comportamento próximo das simulações feitas com o uso de dimensões micrométricas, Figuras 2.28a 2.29a. Por outro lado as superfícies produzidas por eletrospray têm comportamento próximo ao das simulações feitas com dimensões nanométricas, Figura 2.28b 2.29b. Estes resultados também oferecem respaldo à hipótese de que a superhidrofobicidade está intimamente ligada à presença de estruturas em micro e nano escalas na superfície.

Uma questão ainda aberta é sobre o tipo de sistema associado à interação da gota com a superfície. Ao contrário das simulações feitas com base nos modelos de Amirfazli [51] e Yamamoto [52], as superfícies produzidas não apresentam somente o regime composto (Cassie-Baxter) ou não composto (Wenzel). De maneira geral, as superfícies produzidas experimentalmente manifestam uma combinação dos dois regimes [56-58]. Adicionalmente, melhoras nas técnicas de obtenção de imagem da superfície quando interage com uma gota, podem fornecer informações sobre o comportamento da superfície de contato.

Os ângulos de contato medidos indicam que a técnica de eletrospray oferece um método que pode ser considerado simples e muito eficaz na produção de superfícies superhidrofóbicas. O mérito desta técnica é justamente a possibilidade de combinar as características químicas do PTFE à presença de micro e nano estruturas na superfície.

4 - Produção de pó para separação entre óleo e água

Durante o processo de produção do petróleo é muito comum a injeção de água dentro do poço de petróleo a fim de aumentar a pressão interna do poço e manter o fluxo de extração em níveis economicamente viáveis. O subproduto deste processo é a geração de enormes quantidades de água misturada/emulsificada com resíduos de petróleo, muitas vezes em volumes similares ao do petróleo produzido. O gerenciamento deste subproduto, para fins de reutilização ou retorno à natureza, apresenta desafios tecnológicos consideráveis em se tratando de plataformas marítimas ou da produção de petróleo em regiões de reservas ambientais.

Outro fator crítico está ligado aos processos de transporte e distribuição tanto do petróleo cru quanto dos seus subprodutos. Tais processos envolvem a utilização de navios petroleiros, vagões tanque no transporte ferroviário e a construção de grandes oleodutos. Com o aumento dos volumes envolvidos aumentaram os riscos de ocorrência de desastres e conseqüências ambientais proporcionalmente maiores. Mesmo o desenvolvimento de combustíveis de origem vegetal, como o Biodiesel, não estará livre destes problemas.

Diante do desafio que representa a separação entre substâncias oleosas e água, foi desenvolvido um material que combina o caráter superhidrofóbico das superfícies de PTFE, produzidas no presente trabalho, com o caráter hidrofílico do vidro. Trata-se de uma prova de conceito para a produção de um pó capaz de aglutinar substâncias oleosas existentes sobre superfícies aquosas em forma de mistura/emulsão ou em forma de filmes/gotas, de tal maneira a possibilitar sua separação da água.

4.1 - Produção de pó inomogêneo hidrofílico-superhidrofóbico

Para o desenvolvimento do pó para separação entre água e óleo, denominado *Macgaffin* pela equipe de trabalho, foram utilizadas micro-esferas de vidro

Taco-ar. Estas esferas são utilizadas em balanceamento de pneus, razão pela qual são facilmente encontradas em distribuidores de material para borracharias. No entanto, outras micro-esferas podem ser utilizadas.

O vidro limpo é um material de características notadamente hidrofílicas, o ângulo de contato típico é de 30 graus. Como visto na Seção 3.1.4, a estruturação de superfícies de PTFE por aerospray levou a ângulos de contato próximos a 150 graus, característica superhidrofóbica. Medidas de ângulo de contato com óleos indicaram que estas superfícies possuem uma característica levemente oleofílicas, com ângulo de contato de 105 graus, o que indica que substâncias oleosas tendem a ligar-se à superfície de PTFE.

As micro-esferas de vidro foram colocadas sobre uma superfície metálica plana de tal maneira a se estabelecer uma monocamada, como ilustra a Figura 4.1a. O conjunto, superfície e micro-esferas, foram mantidas à temperatura de 150 °C. Com o uso de um aerógrafo foi feita a deposição de PTFE sobre as micro-esferas. Neste caso, o aerógrafo foi utilizado por permitir a produção de material em maior quantidade. O esquema mostrado na Figura 4.1b ilustra o fato de o PTFE ter coberto apenas uma parcela de cada micro esfera.

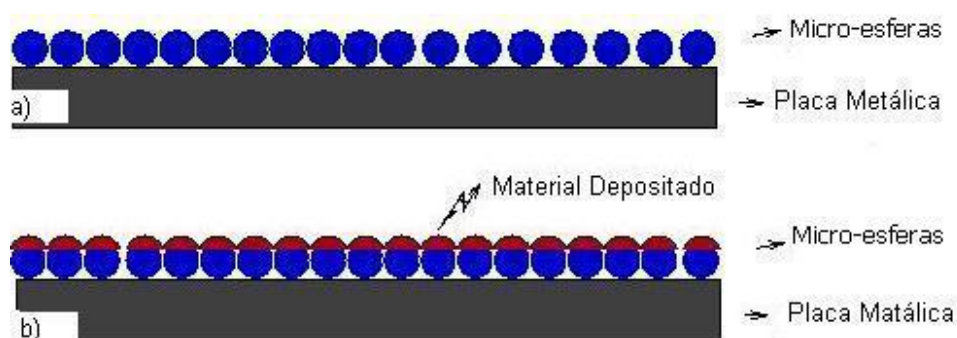


Figura 4.1: Perfil das micro-esferas de vidro sobre a placa metálica prontas para receberem a deposição de PTFE por aerospray: a) antes da deposição; b) após a deposição. O PTFE depositado é representado em vermelho.

Na Figura 4.2 são mostradas imagens de microscopia eletrônica (SEM) das micro-esferas que receberam a deposição. Pode-se perceber a presença do PTFE em uma parte da superfície das micro-esferas.

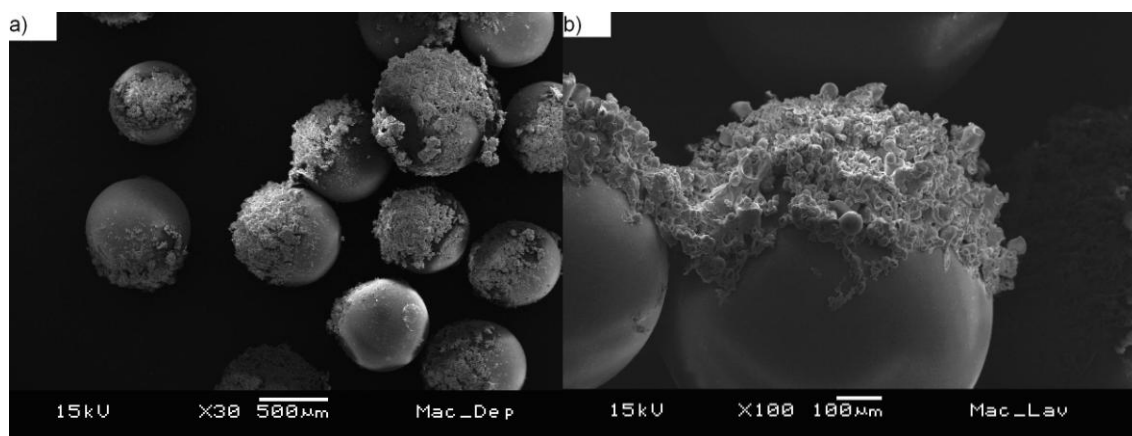


Figura 4.2: Imagem das micro-esferas de vidro após a deposição do PTFE. Percebe-se que apenas uma parcela está coberta pelo material hidrofóbico.

Após o procedimento de deposição as micro-esferas receberam o tratamento térmico, igual àquele feito nas amostras discutidas na Seção 3.1.

4.2 - Teste de separação entre água e óleo

Para a realização dos testes de conceito foram adicionados 10 ml de óleo de soja em 1000 ml de água. Posteriormente as micro-esferas (pó inhomogêneo) foram colocadas na mistura de água e óleo e com o uso de um bastão toda solução foi agitada.

O resultado deste processo foi um aglomerado de micro-esferas e óleo depositado no fundo do recipiente. Notadamente as micro-esferas carregaram o óleo para o fundo, como mostra a Figura 4.3, enquanto a água no restante do recipiente ficou límpida.

A razão de o pó ter ficado no fundo do recipiente deve-se à densidade das esferas, que é maior que a da água. Para algumas aplicações pode ser interessante que o pó flutue, neste caso deve-se utilizar um material cuja

densidade seja menor que a da água, podendo inclusive ser o caso de micro-esferas ocas.



Figura 4.3: Imagem do material inhomogêneo no fundo recipiente.

4.3 - Comentários Adicionais

A coexistência de uma parcela da superfície com características hidrofílicas com uma parcela da superfície com características superhidrofóbicas tende a gerar um comportamento muito peculiar. A parte hidrofílica tende a permanecer em contato com água enquanto a camada superhidrofóbica tem tendência oposta, preferindo ter contato com o óleo. Uma vez em contato com uma mistura/emulsão de óleo em água uma partícula dotada desta anisotropia terá a tendência de aglutinar-se sobre o óleo mantendo sua parcela superhidrofóbica em contato com o mesmo. Claramente, a parcela hidrofílica tende a manter-se em contato com a água.

Os resultados obtidos nesta etapa indicam que esta técnica pode ser empregada com sucesso em procedimentos de separação entre água e óleo. Outros experimentos podem ainda ser encaminhados para análises quantitativas, como por exemplo, o grau de purificação de um volume de água, como função do volume de óleo misturado e da massa de pó a ser utilizada na purificação.

5 - Característica não-contaminante da superfície superhidrofóbica

A literatura aponta para o fato de que o crescimento de bactérias é prevenido pelo uso de materiais hidrofóbicos [67]. Particularmente a tecnologia *lab-on-a-chip*, onde experimentos são realizados em dispositivos de tamanhos reduzidos, o problema da contaminação de superfícies ainda é uma das limitações a serem vencidas [68]. Muitas vezes a única solução é o uso de chips descartáveis.

Dentre os testes onde o problema da contaminação constitui um problema a ser superado, destacamos o ELISA (iniciais do inglês *Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay*). Este ensaio utiliza o TRIS (2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol), o cloreto de sódio, o cloreto de potássio e solução salina de fosfato (PBS). Em geral, as placas sobre as quais é feito o ELISA, são de poliestireno ou polivinil [69]. Contudo, um agente bloqueador deve ser usado para evitar as reações indesejadas ou a adsorção de antígenos e anticorpos nas superfícies. Um método utilizado para evitar essas reações é a adição de substâncias inertes tanto na superfície quanto na solução. Nesse sentido, as substâncias mais usadas são caseína e albumina de soro bovino (BSA-do inglês *bovine serum albumin*).

Diante do problema da contaminação das superfícies, como as utilizadas em ensaios como o ELISA, o passo seguinte à estruturação das superfícies superhidrofóbicas de PTFE foi uma análise de seu caráter não contaminante. Para a realização desta análise, as superfícies foram imersas em diferentes soluções aquosas, contendo agentes biológicos e componentes do ELISA, e analisadas por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS-do inglês *X-Ray Photoelectron Spectrometer*) no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR. Estas medidas foram feitas com o objetivo de verificar se as superfícies superhidrofóbicas de PTFE ficariam, ou não, impregnadas pelos componentes das soluções.

5.1 - Condições de Análise

Para a análise do caráter não-contaminante, as superfícies superhidrofóbicas de PTFE foram imersas nas seguintes soluções aquosas: Tris-HCl (20 mM, pH 7.4), KCl (120 mM), NaCl (120 mM), PBS (137mM NaCl, 2.7mM KCl, 10mM Na₂HPO₄, 2mM KH₂PO₄, pH 7.4) e BSA (10mg/ml diluído em PBS) [70]. Estas soluções foram cedidas pelo Departamento de Patologia Básica da UFPR e são as principais soluções utilizadas em ensaios biológicos de rotina.

A análise de XPS foi feita em um equipamento Microtech modelo ESCA3000, mostrado na Figura 5.1, do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR. Este equipamento que trabalha com uma pressão de base de 2×10^{-10} mbar.

Também conhecido como *ESCA* (*electron spectroscopy for chemical analysis*, do inglês espectroscopia de elétrons para análise química, *XPS*) tem seu funcionamento baseado no efeito fotoelétrico, descoberto em 1887 por Heinrich Hertz [71]. O efeito fotoelétrico se manifesta quando a luz incide sobre uma superfície, provocando a emissão de elétrons dessa superfície. Thomson e Lenard demonstraram, independentemente, que a luz provoca a emissão de cargas livres e negativas da superfície de um metal. Num de seus trabalhos publicados em 1905, Einstein propôs que a energia luminosa não era emitida num espectro contínuo, mas quantizada. Esse *quantum* de energia foi denominado fóton. A equação associada a esse quantum de energia, no efeito fotoelétrico é:

$$E_k = h\nu - \phi,$$

onde E_k é a energia cinética dos fotoelétrons, h é a constante de Plank, ν é a frequência de oscilação do fóton incidente e ϕ é a função trabalho do material. A técnica de XPS reproduz diretamente a estrutura, a nível eletrônico, particularmente da superfície da amostra, revelando os elementos presentes nesta superfície. Os resultados são obtidos por meio da análise da energia dos fotoelétrons emitidos quando a superfície é irradiada [71].

O espectro XPS é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados *versus* a energia de ligação [71]. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação das linhas de emissão dos fotoelétrons emitidos. A intensidade dos picos de energia encontrados pela técnica é proporcional ao número de átomos no volume detectado. Além de identificar os elementos presentes na superfície, a técnica permite verificar como esses elementos estão ligados no material [71]. A sensibilidade das medidas chega a 20 monocamadas atômicas, o que faz do XPS uma importante técnica de caracterização de superfícies.

Na presente análise as amostras foram irradiadas com raios-x, utilizando-se a linha principal do MgK_{α} (1253, 6 eV). O equipamento dispõe de um analisador semi-hemisférico de 250 mm e a detecção dos elétrons é realizada com 9 *channeltrons*. O tratamento dos dados foi feito no programa do próprio espectrômetro, sendo que os efeitos de carregamento da amostra foram corrigidos com a linha do carbono 1s, ligado na ligação CF₂, com energia tabulada de 292,48 eV ou com o flúor 1s em 689,48 eV para PTFE [71].



Figura 5.1: Equipamento utilizado para a realização das análises de XPS no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR.

Como o mesmo equipamento descrito na Seção 3.1, foram realizadas medidas de ângulo de utilizando gotas das soluções analisadas.

5.2 - Resultados de Análise

Os valores de ângulo de contato medidos com as diferentes soluções mostram o quão pequena é a aderência dessas soluções sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE. Esses valores, apresentados na Tabela 5.1, indicam que as soluções praticamente não molham a superfície. A Figura 5.2 mostra a imagem de uma gota da solução BSA sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE. Esta imagem, capturada pela câmera CCD do goniômetro ilustra os elevados valores de ângulo de contato medidos.

Solução	TRIS	NaCl	PBS	KCl	BSA
Ângulo de Contato (graus)	173 ± 3	173 ± 3	163 ± 3	163 ± 3	163 ± 3

Tabela 5.1: Valores de ângulo de contato obtidos com diferentes soluções na superfície superhidrofóbica de PTFE.

A análise realizada por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), mostrou que, como resultado de sua baixa energia, a superfície superhidrofóbica de PTFE é inerte às soluções utilizadas. Na Figura 5.3 temos uma comparação do espectro característico de três amostras: PTFE, PTFE exposto ao TRIS e PTFE exposto à solução de KCl.



Figura 5.2: Gota de BSA sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE.

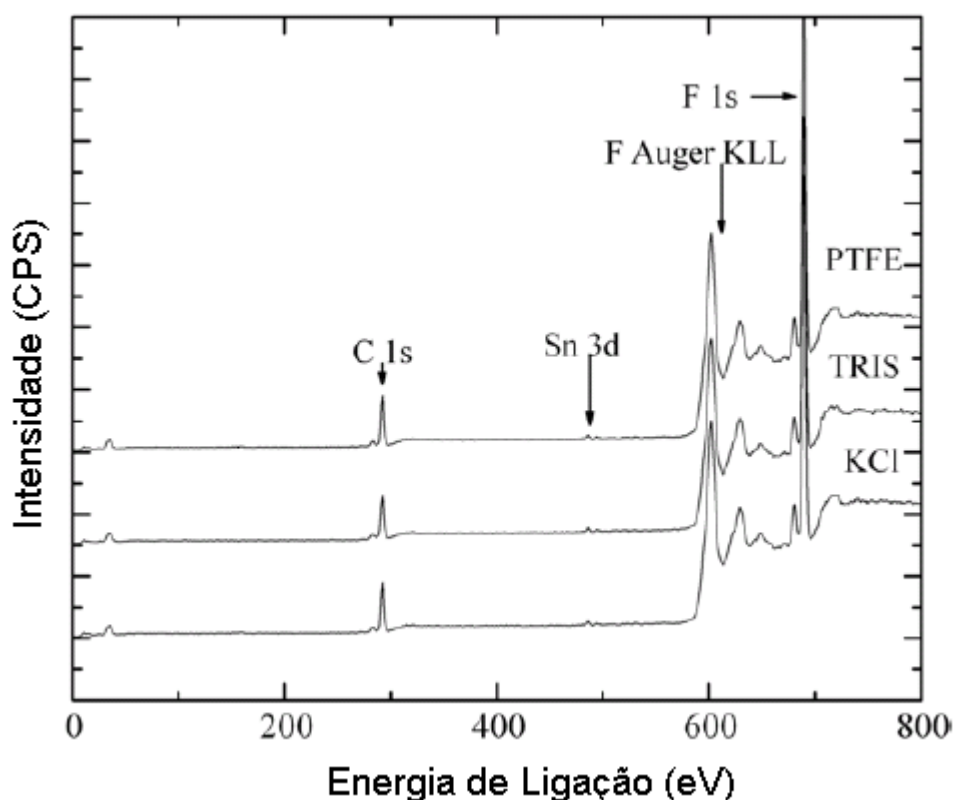


Figura 5.3: Espectros de XPS para três superfícies superhidrofóbicas. A primeira curva, de cima para baixo, refere-se ao PTFE, a segunda refere-se ao PTFE exposto ao TRIS e a terceira refere-se ao PTFE exposto à KCl.

A comparação entre as curvas na Figura 5.3 indica que, diante da sensibilidade da caracterização por XPS, as amostras superhidrofóbicas de PTFE não foram contaminadas pela solução em que foram imersas. O mesmo comportamento foi observado em relação às demais soluções [70].

Ainda sobre os espectros mostrados na Figura 5.3, é importante ressaltar a presença de linhas do estanho (Sn 3d) devido ao fato de que lâmina do substrato é coberta com FTO, sobre o qual é depositado o PTFE [70]. A presença da linha do estanho demonstra a existência de porosidade na superfície superhidrofóbica de PTFE.

Outro tipo de análise sobre o caráter superhidrofóbico da superfície foi realizada adicionalmente. Desta vez, um agente surfactante foi adicionado à solução de KCl. Este surfactante é um detergente comercial comum a base de

alquil benzeno sulfonato de sódio, muito utilizado em limpeza de vidrarias. Após caracterização por XPS, a amostra submersa na solução KCl-surfactante foi lavada com água bi-destilada e novamente analisada. Na Figura 5.4 pode-se verificar os resultados obtidos nesta análise [70].

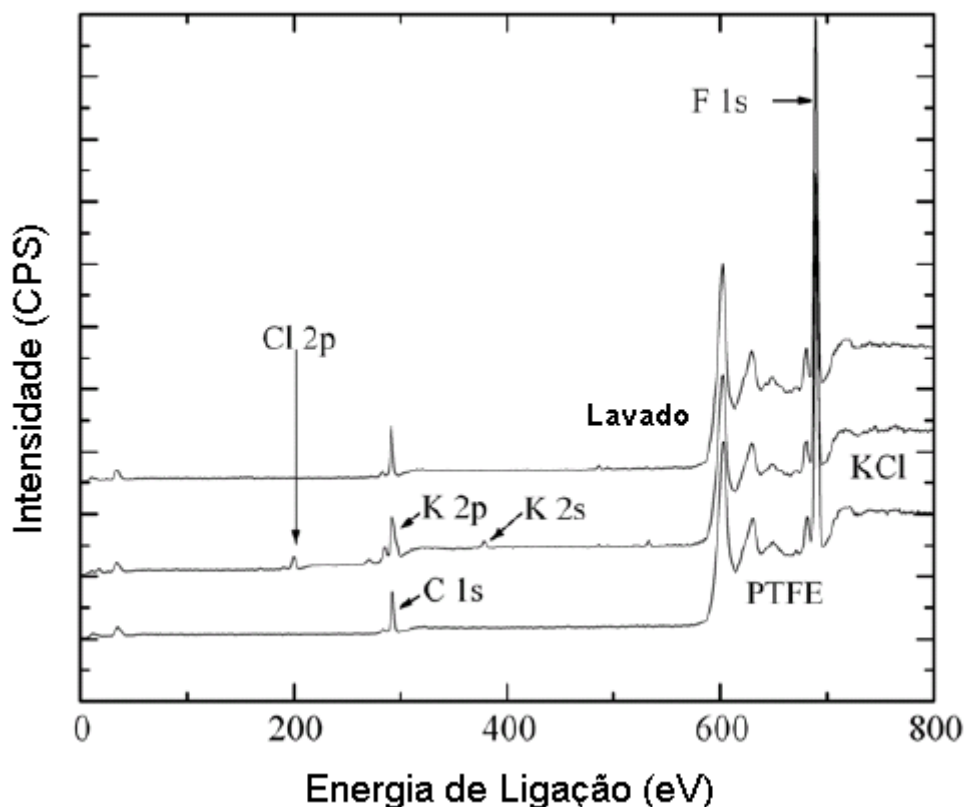


Figura 5.4: Espectros de XPS para análise de contaminação: a primeira curva, de baixo para cima, refere-se ao PTFE, a segunda refere-se ao PTFE exposto à solução KCl-surfactante e a terceira refere-se ao PTFE exposto à KCl-surfactante lavado.

A adição do surfactante diminuiu a tensão superficial da solução e, portanto, a condição de molhabilidade da superfície. O espectro apresentado na curva do meio da Figura 5.4 mostra a contaminação da superfície por K2p, K2s e Cl2p. O espectro obtido após a lavagem revela que, diante da sensibilidade da técnica, a contaminação foi removida. Observando a curva da amostra lavada, percebe-se a semelhança com a curva de uma amostra de PTFE [70].

5.3 - Comentários Adicionais

O emprego da técnica de XPS mostrou que não houve contaminação mensurável da superfície superhidrofóbica de PTFE produzida por eletrospray. Apesar de a superfície ser rugosa a técnica de XPS poderia detectar sinais de contaminação mesmo nas menores estruturas da superfície [69].

A contaminação ocorreu somente com soluções de baixa tensão superficial, como misturas que envolvam surfactantes, mesmo assim, tais agentes podem ser removidos por água. A soma destes efeitos indica que a superfície superhidrofóbica de PTFE pode ser qualificada como autolimpante e não contaminante. Os resultados encontrados podem ser promissores especialmente em trabalhos relacionados ao desenvolvimento de chips microfluídicos para biotecnologia. Além de a superfície superhidrofóbica de PTFE ser autolimpante, as gotas podem mover-se com facilidade sobre esta superfície. Estas superfícies podem também ser aplicadas com sucesso em chips destinados a ensaios sem contaminação cruzada ou ainda em chips autolimpantes reutilizáveis.

6 - Movimento de Gotas na Superfície Superhidrofóbica

O movimento de gotas sobre superfícies superhidrofóbicas tem sido alvo de várias discussões. Questões relativas ao comportamento da superfície de contato da gota com superfície e a dissipação de energia, são investigadas em diversos trabalhos.

Hamraoui *et. al.* e Popescu *et. al.*, por exemplo, estudam a influência do coeficiente de atrito de uma superfície no comportamento dos ângulos de contato durante a ascensão capilar de água pura e etanol [72,73]. Os autores mostram que o comportamento da velocidade de linha de contato de uma gota depende linearmente do coeficiente de atrito da superfície. Tsekov *et. al.* estudam a contribuição de efeitos dissipativos em medidas de ângulos de contato dinâmicos na interação de moléculas de proteína em superfícies sólidas. Um ponto importante é a fricção viscosa, que é um dos fatores que governam as forças dissipativas [74].

Além das medidas dos ângulos de contato, a caracterização da superfície superhidrofóbica de PTFE também engloba o estudo de aspectos dinâmicos da interação de gotas de água com esta superfície. Neste sentido, os ângulos de contato e de rolamento observados levaram à expectativa de que a dissipação de energia no movimento de gotas na superfície seria bastante pequena. Entretanto, o que se observou foi uma elevada taxa de perda de energia no movimento de gotas de água na superfície superhidrofóbica de PTFE.

Essa dissipação foi observada, por exemplo, em um vidro de relógio coberto com PTFE superhidrofóbico. A expectativa era de que uma gota colocada na borda do vidro iria para o repouso depois de muitas oscilações. Contudo, o que se observou foi um pequeno número de oscilações, Figura 6.1. O pequeno número de oscilações está, possivelmente, associado a uma elevada taxa de dissipação. Qual seria a causa dessas dissipações?

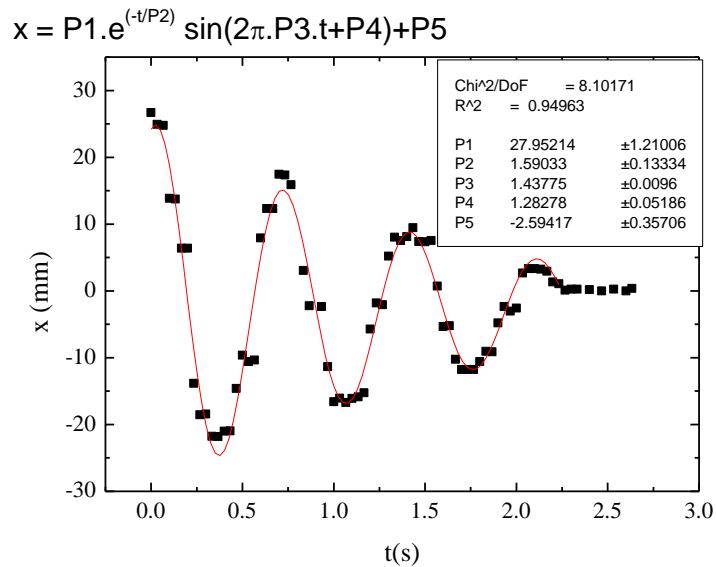


Figura 6.1 – Comportamento de oscilações de uma gota em movimento sobre a superfície de um vidro de relógio coberto com PTFE superhidrofóbico.

Esse tipo de questão levou ao estabelecimento de um conjunto de experimentos batizado pela equipe de trabalho como o *Projeto Carrossel*. A ideia consistiu na análise do comportamento de gotas em um copo metálico, cuja superfície interna estava coberta com o PTFE superhidrofóbico. Este copo foi colocado para girar em um torno CNC e o comportamento das gotas foi estudado em função das velocidades de giro do copo e do deslocamento angular das gotas [75]. Este sistema também acrescentou informações a respeito do tipo de movimento da gota sobre a superfície.

6.1 - Construção do Sistema

O copo utilizado para a realização do experimento foi construído em um torno convencional, a partir de um bloco cilíndrico de alumínio. O raio interno do copo foi de 30 mm e a largura da parede foi de 15 mm, conforme é esquematizado na Figura 6.2. A parede interna do copo foi construída com uma pequena concavidade, de raio 50 cm, de modo a se comportar como uma canaleta, uma vez que gotas de água escapam facilmente da superfície superhidrofóbica.

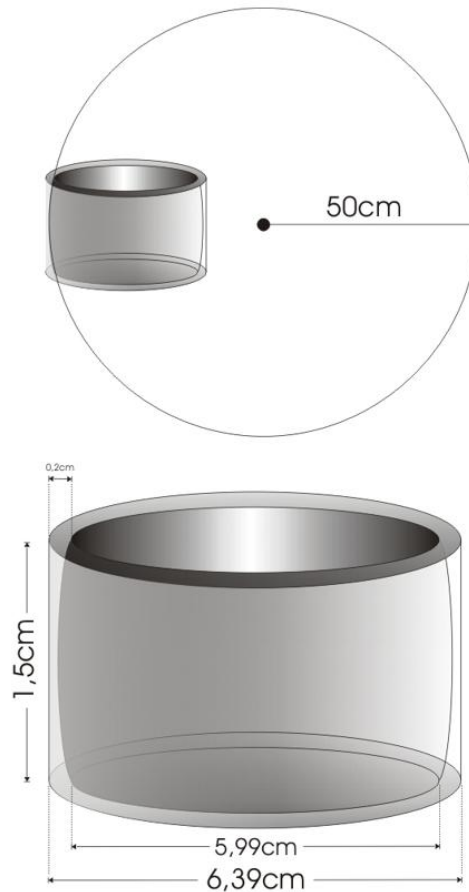


Figura 6.2 – Medidas do copo utilizado nos experimentos.

Sobre as paredes internas dos copos foi feita a deposição de PTFE mediante as duas técnicas estudadas: *eletrospray* e *aerospray*. O uso das duas técnicas está ligado à investigação da influência da rugosidade no comportamento do sistema compreendido pela gota e superfície em movimento.

O uso do torno CNC para a realização das experiências se deu por que este equipamento possui estabilidade mecânica e um sistema de comando que permite uma vasta seletividade de velocidades angulares. Conforme mostra a Figura 6.3, o conjunto copo foi colocado para girar no torno e constituiu o que se chamou de “*carrossel vertical*” ou simplesmente carrossel, como será chamado o copo daqui em diante [75].

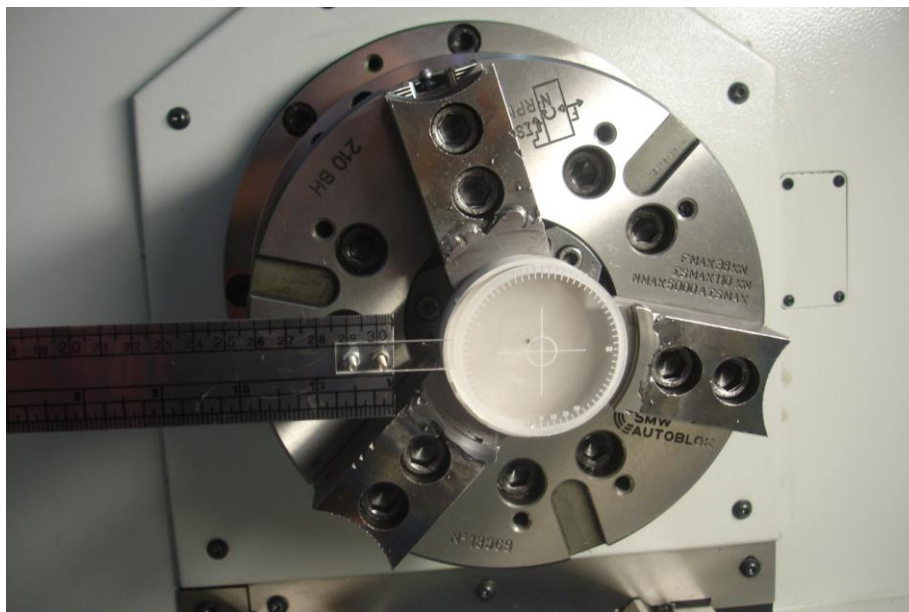


Figura 6.3 – Copo colocado no suporte do torno CNC para a realização dos experimentos. Nesta configuração o copo se configura em um carrossel vertical.

Os ângulos associados aos deslocamentos angulares das gotas na superfície do copo foram medidos por um goniômetro colocado na frente do carrossel, Figura 6.3. Para a observação de maiores detalhes, o experimento foi filmado com uma lente macro acoplada a uma câmera CCD a 30 quadros/s.

O controle do volume e da massa das gotas foi feito pelo diâmetro das mesmas. As gotas utilizadas tinham diâmetros de 2 mm, 3mm e 4mm. O motivo da escolha desses raios está ligado ao fato de que nestes tamanhos as gotas mantêm-se esféricas.

Para o estudo da influência da viscosidade, além do uso de água deionizada, os experimentos também foram realizados com a mistura de *polietileno glicol 200* (PEG 200) na água. Este polímero, cuja fórmula é $(\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH})$, possui massa molecular de 200 e é solúvel em água. Assim, em suspensão o PEG muda a viscosidade da água sem provocar alterações significativas na massa específica e na tensão superficial da gota.

As medidas de viscosidade foram realizadas em um reômetro de torque Brookfield Model DV-III, no Laboratório de Biopolímeros do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

O reômetro de torque é constituído de dois cilindros coaxiais. O cilindro maior comporta tanto o fluido a ser estudado quanto o cilindro menor, cujo raio é K e a altura é L . O programa de controle do motor do reômetro realiza um torque sobre o cilindro menor, que está imerso no fluido, de modo a fazê-lo girar com uma velocidade angular fixa (ω_C), no caso 75 rpm. O efeito da viscosidade do fluido tende a diminuir a velocidade angular do cilindro menor. Assim, o programa do reômetro calcula o torque (τ) necessário para manter o cilindro menor sempre na mesma velocidade angular. A viscosidade (η) é obtida por meio de:

$$\eta = \tau \cdot \Delta K \cdot (4\pi K^3 \omega_C L)^{-1}$$

onde ΔK é a diferença entre o raio do cilindro maior em relação ao raio do cilindro menor [15].

6.2 - O Modelo de Estudo do Carrossel

O comportamento da gota no carrossel foi também simulado por meio de um modelo computacional baseado na dinâmica clássica de corpo rígido [76,77], um fluxograma que descreve o programa é mostrado no Apêndice B. A velocidade angular inicial do carrossel e da gota foram tomadas como zero no início da simulação. Além disso, no início, a posição inicial da gota foi considerada como sendo na parte mais baixa (base) do copo. Se o centro de massa da gota permanecesse inalterado e se esta gota rolasse (sem deslizar) na superfície, não haveria movimento angular desta gota quando o copo estivesse girando. Esta hipótese pôde ser verificada no movimento de uma esfera metálica colocada na canaleta interna do copo. Quando o carrossel girou, a esfera metálica teve somente um movimento oscilatório, devido à sua inércia e à força de atrito estático. Após um curto intervalo de tempo, o efeito

do atrito fez com que a esfera permanecesse na base do copo, girando em torno do próprio eixo [75].

Com base neste comportamento da esfera rígida, as simulações foram feitas considerando uma gota perfeitamente esférica que rola na superfície superhidrofóbica do copo, sem deslizar. Propriedades como o raio (r) e massa específica (ρ) foram os dados de entrada utilizados no cálculo da massa (m) e do volume (v) da gota. O momento de inércia foi calculado por meio do teorema dos eixos paralelos na condição em que a gota gira em torno do ponto de contato [76,77], este resultado é mostrado na Equação 6.1:

$$I = \frac{2}{5}mr^2 + mr^2 . \quad (6.1)$$

A existência de dissipações e/ou deformações da gota faz com que a posição desta não seja equilibrada na base do copo, ocorrendo certo deslocamento angular. Neste sentido, as simulações visaram associar uma taxa de dissipação ao deslocamento angular da gota mediante o modelo de esfera rígida.

Um parâmetro importante da simulação é o chamado *passo* (do inglês: *step*) da simulação. O passo é definido antes do início da simulação, pois é crucial para a consistência e convergência dos resultados [75]. Também antes do início da simulação são fornecidos os valores da velocidade angular final e da aceleração da superfície do carrossel. Claramente, a velocidade inicial do carrossel e da gota são tomadas como zero no início da simulação [75]. A simulação começa, então, calculando o deslocamento da superfície do copo que está em contato com a gota após certo intervalo de tempo definido pelo passo (note-se, portanto, a importância da definição deste parâmetro).

O deslocamento angular inicial da gota é definido como o mesmo da superfície do carrossel, como se os dois estivessem ligados. Após este deslocamento inicial da gota, é obtida a força gravitacional, que atua no centro de massa como indica a Figura 6.4, e o torque gerado pela gravidade. Por hipótese, o torque da força gravitacional faz com que a gota tenha a tendência

de rolar para a base do carrossel novamente [75]. Com base neste modelo, a aceleração angular (α) da gota é calculada como sendo:

$$\alpha = \frac{\tau}{I} - \delta \cdot \omega_g, \quad (6.2)$$

onde τ é o torque, I o momento de inércia, ω_g é a velocidade angular da gota e δ é um coeficiente de dissipação.

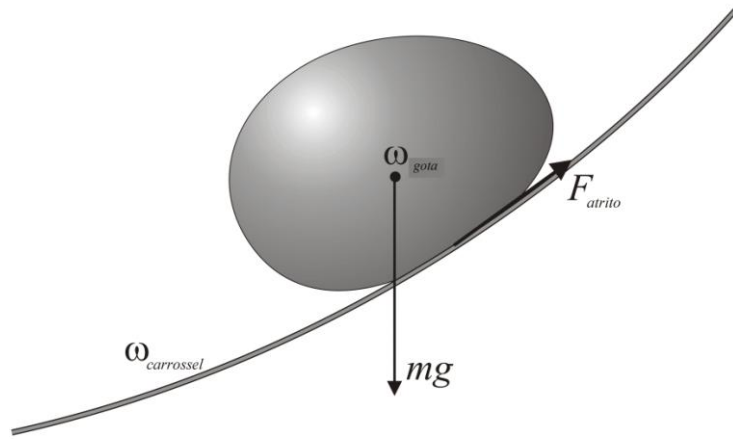


Figura 6.4 – Diagrama de forças que atuam na gota depositada no carrossel.

É no termo de dissipação (δ na Equação 6.2) que se manifestam os efeitos do experimento, uma vez que este parâmetro é associado ao fato de que, na prática, a gota não rola como uma esfera rígida. De certa forma, o sistema estudado pode ser considerado como uma esfera no interior de uma casca, sendo que ambas estão ligadas pela viscosidade do líquido. Por hipótese, a casca não desliza na superfície do copo e, portanto, a força dissipativa está ligada à velocidade linear que se manifesta entre a esfera interna da gota e a casca desta. Como reflexo desta hipótese a força dissipativa é associada à velocidade angular da gota (ω_g) da gota [75].

A partir da aceleração angular da gota (α) é possível determinar sua velocidade angular ω_g e o deslocamento angular da gota que rola para a base do copo. Este último deslocamento é subtraído do deslocamento inicial, levando ao resultado final do deslocamento, que será simplesmente chamado de *ângulo final* (θ_f). Por meio do programa computacional utilizado, este

procedimento é repetido e, para cada passo de tempo fornecido, a gota manifestará oscilações até permanecer em uma posição angular final.

Para que as simulações oferecessem praticidade e interatividade, sobretudo com as condições empíricas do modelo, o programa foi construído na plataforma do Excel[®].

6.3 - Resultados das Simulações

Uma das previsões do modelo utilizado foi a de que a aceleração angular do carrossel não afeta a posição angular final da gota, mas o tempo em que esta posição será alcançada. Quanto maior a aceleração angular mais rapidamente o carrossel atinge sua velocidade angular final, mas o tempo para que o ângulo final de equilíbrio da gota seja alcançado será maior e a gota permanece oscilando em torno desta posição. A aceleração angular utilizada nas simulações foi de 30 rad/s^2 .

Outro resultado apontado pelas simulações foi de que a massa e o raio das gotas não influenciaram no ângulo final, o que foi confirmado pelos experimentos, como será mostrado nas próximas seções.

A Figura 6.5 apresenta a oscilação em torno do ângulo final para duas gotas diferentes. Estas oscilações foram obtidas através da execução do modelo com dois coeficientes de dissipação ajustados a partir dos experimentos. De fato, os resultados mostrados nesta figura se manifestaram no experimento. Ambas as curvas foram obtidas mediante uma aceleração angular de 30 rad/s^2 e uma velocidade angular final de 220 rpm. O aumento da amplitude de oscilação é observado até cerca de 1 s, Figura 6.5. Este aumento está ligado à aceleração inicial do carrossel até que este atinja a velocidade angular final [75].

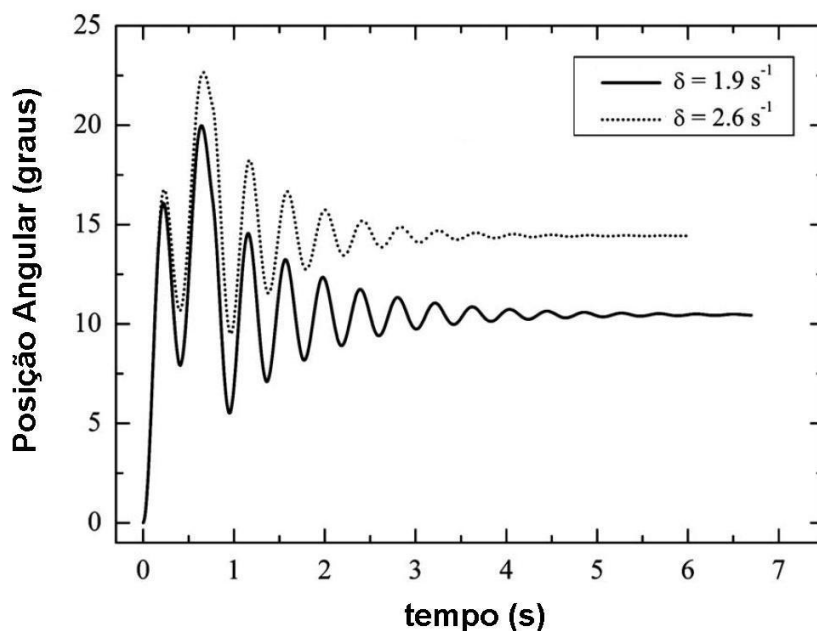


Figura 6.5 – Comportamento do deslocamento angular das gotas sobre o carrossel em função do tempo mediante dois diferentes coeficientes de dissipação.

Pelo mesmo gráfico da Figura 6.5 é ainda possível perceber que se o coeficiente de dissipação aumenta, a oscilação decai mais rapidamente e o ângulo final será maior.

Por ter um caráter empírico e interativo, o modelo utilizado na presente discussão pode receber aprimoramentos como a aplicação das Equações de Navier-Stokes para o comportamento geral da dissipação de energia no movimento da gota [15]. A gota pode ser considerada como constituída de muitas cascas concêntricas ligadas entre si por forças de viscosidade. Mesmo assim, o modelo ainda seria limitado se tornaria demasiado complexo diante dos objetivos deste trabalho [75].

6.4 - Resultados Experimentais

O conjunto de experimentos realizados no torno CNC levou à análise dos diferentes aspectos envolvidos no movimento das gotas na superfície do carrossel. Os principais parâmetros de influência no ângulo final (θ_f) estudados foram: o tamanho das gotas; a velocidade angular do carrossel, variações de pressão do ar nas imediações da gota, efeito de deslizamento da gota,

oscilações da gota em torno do ângulo final, viscosidade, tipo de cobertura (eletrospray e aerospray) e dissipação de energia.

Para efeito de comparação com os resultados das simulações, durante a realização dos experimentos foi também utilizada uma esfera metálica, como já mencionada anteriormente. As esferas metálicas foram colocadas no carrossel sem cobertura de PTFE. O raio das esferas utilizadas tinha o mesmo valor do raio das gotas.

Os resultados são discutidos nas próximas seções.

6.4.1 - Comportamento da Esfera Metálica

O movimento da esfera metálica na superfície do carrossel, sem a cobertura de PTFE superhidrofóbico, assemelha-se ao movimento de uma esfera rígida sobre uma superfície circular em movimento uniforme. Análises dos vídeos feitos durante os experimentos mostraram que o rolamento da esfera assemelha-se ao de um pêndulo que oscila em torno da posição mais baixa do carrossel, após uma aceleração inicial, devido à força de atrito estático como mostra a Figura 6.6 a e 6.6b. Após este movimento inicial, a gradativa perda de energia via atrito estático faz com que a oscilação cesse e a esfera permaneça rolando na parte mais baixa do carrossel, Figura 6.6c.

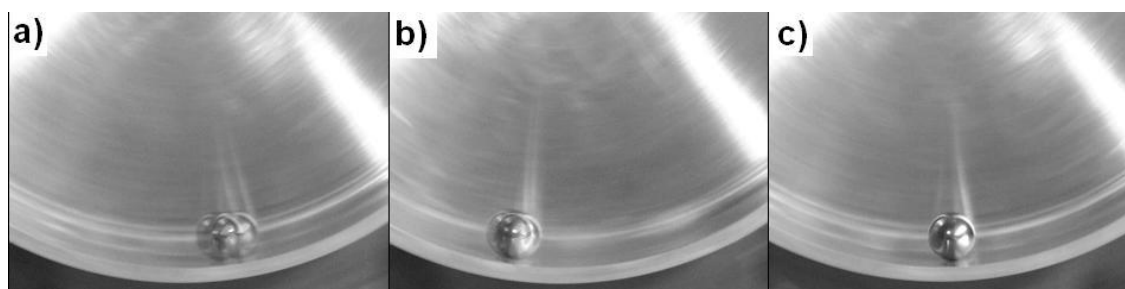


Figura 6.6 – Comportamento do movimento da esfera metálica no carrossel: a) e b) movimento oscilatório no início e c) esfera em rotação em torno do próprio eixo após a dissipação da energia fornecida durante a aceleração do carrossel.

De acordo com as simulações, na aproximação de esfera rígida ideal o balanço entre torque e força de atrito é impossível durante a aceleração do

carrossel, por isso o movimento oscilatório se manifesta. Do ponto de vista da simulação a característica do movimento da esfera não depende da massa. Tal movimento pode ser descrito como de rolamento (sem deslizamento, do inglês *nonslip*) e resultante do atrito estático entre a superfície da canaleta do carrossel e a superfície da esfera, mediante uma baixa taxa de dissipação de energia. No movimento da esfera real, contudo, manifestam-se perdas de energia especialmente porque a esfera rola e, ainda que em pequena escala, desliza. Entretanto, os experimentos tiveram uma concordância muito boa com as simulações [75].

6.4.2 - Movimento de Gotas no Carrossel Superhidrofóbico

A Figura 6.7 mostra a foto de uma gota de água, de 3 mm de diâmetro, estável em uma posição angular, enquanto o carrossel gira com velocidade angular de 200 rpm. Nesta condição, contudo, apesar de parecer imóvel a gota está rotacionando em torno de seu centro de massa a uma velocidade angular de 4000 rpm. Claramente, a grande velocidade angular do carrossel faz com que a velocidade angular do segmento da gota que está em contato com a superfície seja ainda maior, devido à diferença entre os raios da gota e do carrossel [75].

Na Figura 6.8 são apresentados gráficos relativos a três diferentes condições: dois tamanhos diferentes de gotas (3 mm e 4 mm de diâmetro) e dois tipos diferentes de superfície (eletrospray e aerospray). Pelos gráficos percebe-se que apesar de os coeficientes lineares serem diferentes, os coeficientes angulares são os mesmos. A evolução da posição angular das gotas (θ_f) possui uma dependência linear com a velocidade angular do carrossel. Esta dependência entre posição das gotas e velocidade do carrossel indica que a dissipação de energia cresce linearmente com as velocidades tangencial e angular. Também é possível inferir dos gráficos, que a dissipação de energia não depende da massa das gotas estudadas [75].

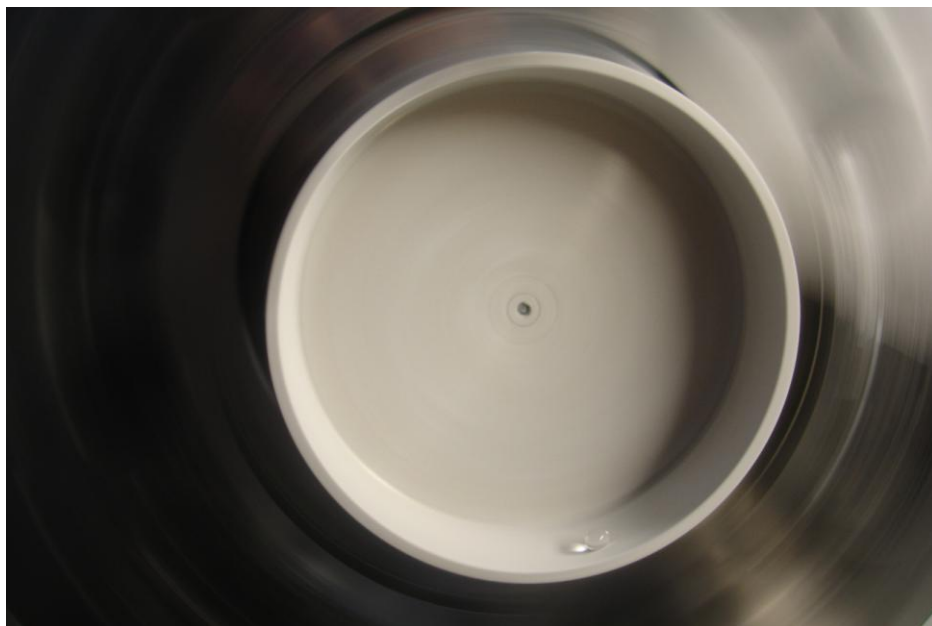


Figura 6.7 – Gota de água no carrossel superhidrofóbico a 200 rpm.

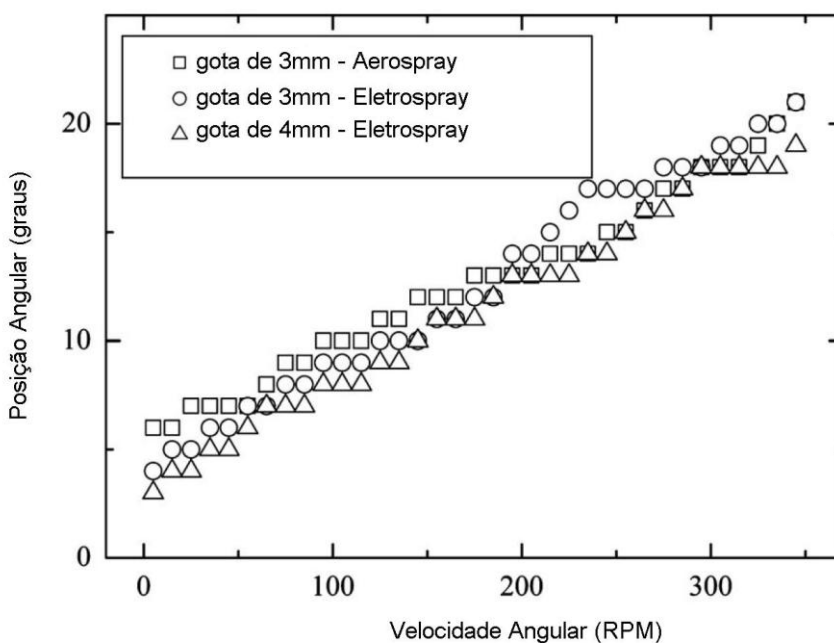


Figura 6.8 – Comparação das posições angulares em função das velocidade angulares do carrossel em três condições: gotas de diferentes diâmetros e diferentes processos de produção de PTFE superhidrofóbico. Gota de água no carrossel superhidrofóbico a 200 rpm.

Como discutido no capítulo três, os ângulos de contato, medidos na superfície de PTFE produzida por Eletrospray, são maiores que os ângulos de contato medidos na superfície produzida por Aerospray. Os experimentos realizados no carrossel, por outro lado, revelaram que a dissipação de energia é um fenômeno ligado ao tipo de material que compõe a gota, não sendo

encontrada nenhuma influência significativa do tipo de estruturação da superfície superhidrofóbica [75].

6.4.3 - Influência do Arraste do Ar nas Imediações da Gota

Considerando sua pequena massa e as grandes velocidades envolvidas, seria possível que o movimento das gotas surgisse por algum efeito de arraste do ar nas vizinhanças das gotas. Durante os ensaios realizados no torno CNC esta hipótese também foi testada a partir da inserção de uma pequena barreira em frente à gota durante o movimento do carrossel. As observações realizadas não indicaram qualquer influência da resistência do ar (escoamentos externos [15]) no movimento ou posicionamento das gotas [75].

6.4.4 - Influência da Viscosidade

Os resultados apresentados na seção precedente, particularmente na Figura 6.8, mostram que a dissipação de energia no movimento de gotas sobre superfícies superhidrofóbicas de PTFE está ligada à viscosidade da gota. A Figura 6.9 mostra resultados de experimentos realizados com gotas de viscosidades diferentes. Na figura, são apresentados os resultados para gotas com viscosidade (η) de 1,05 e 1,49 mPa s. Como comentado anteriormente, a viscosidade da água deionizada foi alterada pela adição *polietileno glicol* (PEG 200), assim, a gota de viscosidade é 1,49 mPa s, possui 15 % de PEG [75].

Pela Figura 6.9 é possível perceber a manifestação de diferentes ângulos para as mesmas velocidades angulares. Este resultado confirma a hipótese de que a viscosidade tem relação com a dissipação de energia. As linhas cheias sobre os pontos experimentais representam as aproximações feitas por meio das simulações com dois diferentes coeficientes de dissipação: $1,9 \text{ s}^{-1}$ para a mistura de água DI + 15% de PEG; $2,6 \text{ s}^{-1}$ para água DI. O coeficiente linear dos gráficos não é zero por conta de efeitos de histerese em relação à base do carrossel [75].

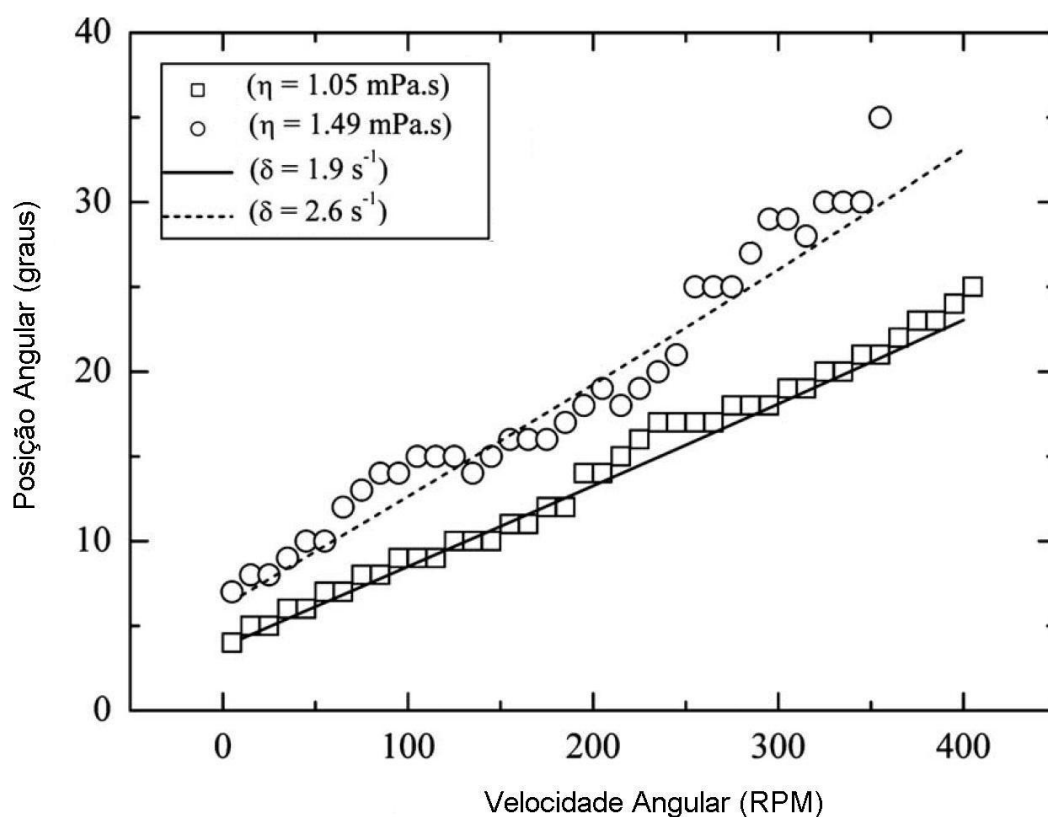


Figura 6.9 – Comparação das posições angulares em função das viscosidades das gotas. A linhas representam as aproximações lineares feitas a partir dos coeficientes de dissipação.

6.4.5 - O Tipo de Movimento

Certamente uma das questões mais instigantes neste estudo está associada ao fato de a gota rolar ou deslizar sobre a superfície. Trata-se de uma das mais antigas questões a respeito do movimento de gotas em superfícies. Para uma análise do que acontece na superfície superhidrofóbica de PTFE, introduzimos purpurina (*glitter*) na gota que teve o movimento registrado pela câmera. Foram feitos filmes para várias velocidades de rotação do carrossel.

Os vídeos revelaram que a casca da gota rola, induzindo um movimento de rotação em todo o interior da gota. Um dos quadros dos vídeos pode ser visto na Figura 6.10, onde se percebe, pelo posicionamento das partículas de purpurina, uma tendência de manifestação do movimento de rotação da gota. Entretanto, um fato bastante interessante, revelado pelos filmes, foi que o movimento da casca excita vários modos de rotação no interior das gotas.

Muitos dos eixos de rotação destes modos são ortogonais ao eixo de rotação do carrossel [75]. Não foi possível observar macroscopicamente algum efeito de deslizamento, embora certamente esteja presente.

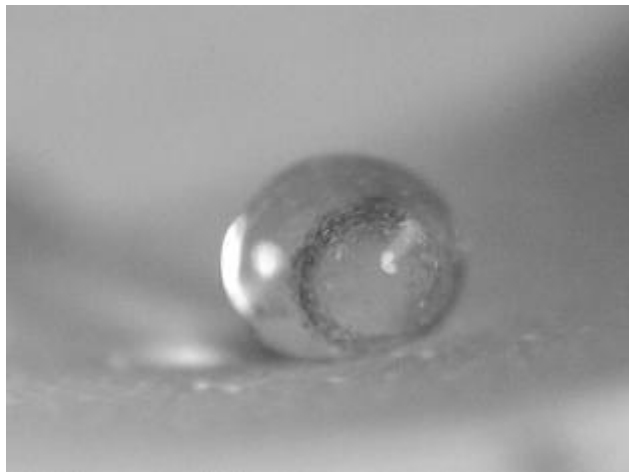


Figura 6.10 – Um dos movimentos de rotação observados nas gotas, o posicionamento das partículas de purpurina indica a o eixo de rotação neste caso.

6.5 – Comentários Adicionais

A idéia de usar um copo superhidrofóbico em rotação para o estudo do movimento de gotas representou um avanço em relação a trabalhos apresentados anteriormente.

Dentre os resultados que merecem destaque adicional, ressaltamos o fato de que a energia mecânica é dissipada no interior da gota, e de que esta dissipação cresce linearmente com a velocidade angular do carrossel. A casca externa da gota tem um movimento muito próximo de uma rotação sobre a superfície sólida, mas graus de liberdade internos permitem a excitação de outros movimentos no interior da gota. Trabalhos como o de Ibert *et. al.* indicam que o deslizamento pode ocorrer em escalas de tamanho próximas de 200 μm [78]. Diante destas condições, o estudo de micro-deslizamentos (do inglês *mícron-sized slipping*) requer técnicas de caracterização mais elaboradas, tanto do ponto de vista de lentes, quanto do ponto de vista de velocidade de captura de imagem, especialmente pelo uso de câmeras de alta

velocidade. Estes aprimoramentos podem, inclusive, fornecer informações a respeito dos movimentos no interior da gota.

A relação entre a dissipação de energia e a viscosidade, indicada pelas simulações e confirmada pelos experimentos, também é vista na literatura. Tsekov *et. al.* indicam, em trabalho publicado em 2001, que a viscosidade exerce influência na dissipação de energia no movimento de gotas sobre superfícies [73].

A dissipação de energia no movimento de gotas sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE depende da viscosidade do fluido. Esta relação com a viscosidade está ligada à diferença entre a velocidade no interior da gota e a velocidade na casca da mesma gota (carga de velocidade [15]).



Figura 6.11– Aspecto de uma gota quando deformada durante o movimento de rotação do carrossel. O suco de uva foi adicionado à gota para facilitar a fotografia.

A deformação da gota, observada durante os experimento com o carrossel (e mostrada na Figura 6.11), pode ser associada à diferenças de pressão em diferentes regiões da gota (carga de pressão [15]). A análise de imagens das gotas deformadas pode levar à determinação da curvatura das

porções deformadas da gota. Este tipo de análise pode levar à determinação da taxa de dissipação de energia associada à deformação da gota.

Os resultados apresentados nos estudos feitos no carrossel são, portanto, promissores no estudo da dinâmica de movimento de gotas sobre superfícies.

7 - Conclusões

Concentrações de ligações envolvendo flúor na região a interface ar/polímero diminuem a energia de superfícies. Desde a observação do fenômeno da superhidrofobicidade na flor de Lottus, esta característica das superfícies fluoretadas tem sido usada para a produção de superfícies superhidrofóbicas artificiais. O flúor tem um baixo raio atômico e é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica, por isso, o flúor faz intensas ligações covalentes com o carbono. O politetrafluoretileno (PTFE) é um polímero formado por monômeros de CF_2 , e sua superfície é naturalmente de baixa energia.

Algumas condições são especialmente necessárias para o estabelecimento de superfícies superhidrofóbicas. Tais condições envolvem a combinação de uma superfície de baixa energia com a estruturação de micro e nano estruturas, em geral, hierarquicamente organizadas. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que estas condições são muito bem estabelecidas na estruturação de superfícies de PTFE por eletrospray e parcialmente estabelecidas no uso do aerospray.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de força atômica (AFM) e perfil de superfície, indicam que a superhidrofobicidade não surge apenas da rugosidade, mas sim da presença de estruturas em multiescala. Particularmente, a coexistência de micro/nano estruturas nos revestimentos de PTFE por eletrospray leva ao comportamento superhidrofóbico, caracterizado, neste caso, por ângulos de contato superiores a 170 graus.

Para superfícies produzidas por aerospray os ângulos de contato de 150 graus, para a água, também podem ser associados à superhidrofobicidade. Apesar de não oferecer ângulos de contato tão elevados quanto aqueles obtidos por eletrospray, o uso de aerospray permite o revestimento de grandes

áreas, possibilitando, portanto, a produção de superfícies superhidrofóbicas de maneira simples e barata.

O caráter levemente lipofílico das superfícies superhidrofóbicas de PTFE pode ser utilizado na produção de um material inomogêneo que pode servir como aglutinador de óleos misturados à água. O fato de a técnica de aeroprayer permitir o revestimento de grandes áreas possibilita a utilização deste material inomogêneo em grandes quantidades de água contaminada, resultado de grande interesse em questões ambientais.

As medidas de ângulo de contato mostraram que um tratamento térmico em 250 °C oferece os mesmos resultados que as superfícies tratadas em 337 °C e em 400 °C, independentemente do tempo de tratamento. Estes resultados mostram que o tratamento térmico para produção das superfícies superhidrofóbicas pode ser feito em um intervalo de tempo curto, e em temperaturas menores que as indicadas pelo fabricante da solução.

O ângulo de rolamento (ou deslizamento) de uma gota em um plano inclinado foi de 2 graus para as superfícies de PTFE produzidas por eletrospray. Este resultado indica que a superfície possui um baixo valor de histerese de ângulo de contato, outro fator utilizado na caracterização de superfícies superhidrofóbicas. Além de sua importância na caracterização, esse baixo ângulo de deslizamento (ou rolamento) mostra que estas superfícies podem ser empregadas com sucesso em dispositivos fluídicos onde a mobilidade de fluidos é importante. Dentre essas aplicações podemos destacar os dispositivos que envolvem a eletromolhabilidade (do inglês: *electrowetting*), onde são usadas diferenças de potencial para mudanças nos ângulos de contato e movimento de gotas para a promoção de reações químicas. Uma superfície de baixa histerese, como a obtida por eletrospray, pode oferecer resultados significados mesmo diante de diferenças de potencial não tão elevadas.

Os elevados ângulos de contato e baixa histerese de ângulo de contato, indicam que as superfícies superhidrofóbicas de PTFE produzidas por

elektrospray possuem característica autolimpante. Neste sentido, as medidas realizadas por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) serviram para verificar se soluções com agentes químicos e biológicos poderiam contaminar estas superfícies. Por hipótese, como as superfícies não são lisas, alguma contaminação poderia ficar concentrada entre ou nas saliências. O uso de uma técnica como XPS, cuja sensibilidade chega a 20 monocamadas atômicas, possibilitou a detecção de algum tipo contaminação na superfície superhidrofóbica de PTFE.

Nas superfícies de PTFE superhidrofóbicas que foram imersas em soluções de agentes químicos e biológicos, os resultados obtidos nas medidas de XPS não indicaram a presença de qualquer contaminação. A exceção se dá apenas quando uma solução possui tensão superficial mais baixa que a da água, devido a presença de um agente surfactante como detergente, ou materiais de elevada viscosidade.

As medidas realizadas por XPS revelaram que a contaminação por uma solução de baixa tensão superficial pode ser removida por água, o que caracteriza a superfície superhidrofóbica de PTFE produzida por eletrospray como autolimpante.

O caráter autolimpante das superfícies superhidrofóbicas de PTFE permite o seu uso na tecnologia *lab-on-a-chip*, onde experimentos com materiais biológicos, por exemplo, são realizados em dispositivos de tamanhos micrométricos. Outra possibilidade é o seu uso em dispositivos multi-sensores de diagnósticos, onde soluções aquosas são colocadas em contato, a ausência de contaminação neste caso pode melhorar a eficiência e baixar os custos dos dispositivos.

As análises de termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) indicaram uma alta temperatura de decomposição para o PTFE. Como este material é quimicamente inerte, a estabilidade térmica do PTFE permite a aplicação deste tipo de revestimento superhidrofóbico pode ser feito em condições de exposição ao ambiente.

O uso de um copo revestido com o PTFE superhidrofóbico (o *carrossel superhidrofóbico*) posto para girar em um torno CNC, representou um tipo de abordagem experimental inovadora, que permitiu a discussão de algumas questões relativas à dinâmica de movimento de gotas praticamente inacessíveis em trabalhos anteriores. A energia mecânica é dissipada no interior da gota e o efeito líquido desta dissipação é o deslocamento angular da gota ao longo do carrossel que gira. Este deslocamento angular aumenta com a velocidade angular do carrossel.

A dissipação de energia no movimento de gotas sobre a superfície superhidrofóbica de PTFE depende da viscosidade do fluido, segundo resultados de testes realizados no carrossel com fluidos de diferentes viscosidades e das simulações feitas pelo modelo interativo apresentado. Uma diferença entre a velocidade angular no interior da gota e a velocidade na casca da mesma gota (carga de velocidade [15]), é apontada como uma causa da dissipação de energia. Esta carga de velocidade depende da viscosidade do fluido.

O processo experimental utilizado nos experimentos com o carrossel pode servir para o desenvolvimento de câmaras para misturas dinâmicas de pequenas amostras de agentes químicos e biológicos.

O uso de uma lente macro permitiu visualizar um movimento de rolamento da casca da gota e a excitação de vários tipos de movimento no interior da gota. Este resultado acrescenta importante informação a respeito do tipo de movimento de uma gota sobre uma superfície, questão ainda desprovida de consenso na literatura. O presente trabalho aponta para uma tendência de movimento de rotação da gota, mas na escala de tamanhos permitida pelos equipamentos utilizados. Como a literatura indica que as escalas de tamanho das interações envolvidas nestes movimentos são da ordem de 200 μm , o uso de um aparato óptico mais sofisticado, como lentes de maior aumento e câmeras de alta velocidade de captura, pode acrescentar mais informações à essa questão.

Os diferentes raios de curvatura da gota quando esta sofre deformações durante o experimento, podem ser utilizados no cálculo da dissipação de energia devida às diferenças de pressão em diferentes regiões da gota (carga de pressão). Este tipo de análise, que também pode ser feito com um aparato óptico mais sofisticado, pode levar à determinação da taxa de dissipação de energia associada à deformação da gota.

Outro tema a ser discutido adicionalmente com o uso de aparato óptico mais sofisticado é o comportamento da superfície de contato da gota com a superfície superhidrofóbica de PTFE. Tal análise visa analisar se o regime de interação é composto (Cassie-Baxter) ou não composto (Wenzel). Como uma alternativa para este tipo de análise pode-se realizar um estudo de vibrações de gotas milimétricas de água nestas superfícies. Alguns autores acreditam que os regimes composto e não composto, podem manifestar comportamentos diferentes quando gotas são postas para vibrar em superfícies, tal fato constitui uma questão ainda em aberto.

Adicionalmente o estudo do movimento induzido em gotas líquidas sobre superfícies hidrofóbicas, quando o movimento vibratório da superfície é do tipo catraca (do inglês: *ratchet*), pode induzir o movimento unidirecional da gota líquida. O desenvolvimento de um dispositivo como este pode também ser utilizado em reações de microgotas de agentes químicos e biológicos.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o tema é bastante atual e mobilizador de idéias inovadoras. Tanto na abordagem de questões de natureza acadêmica e científica, quanto na abordagem de questões de aplicação tecnológica, a superfície superhidrofóbica de PTFE desenvolvida oferece significativas possibilidades de utilização.

O conjunto de resultados indica ainda que as técnicas de eletrospray e aerospray podem ser utilizadas para a estruturação de superfícies que imitam o comportamento superhidrofóbico de superfícies naturais como a flor de Lottus. Como mencionado no início, a importância dos estudos na área de superfícies

superhidrofóbicas está diretamente associada à quantidade de conceitos agregados e ao seu potencial de aplicação nas diversas áreas do conhecimento. A ênfase no tipo de encaminhamento dos trabalhos está limitada apenas pelos interesses e criatividade de um grupo de pesquisa.

8- Apêndices

Apêndice A: Cálculo da Dimensão Fractal

A característica fractal de uma figura está ligada à sua dimensão fractal. Figuras geométricas convencionais têm dimensão bem determinada. As linhas têm dimensão 1, as superfícies têm dimensão 2 e os sólidos são figuras de dimensão 3. Em cada um destes casos a dimensão não depende da forma ou tamanho do objeto. A dimensão, nestes casos, está ligada à geometria euclidiana, e é usualmente chamada de *dimensão topológica* [21]. Embora os fractais também possuam dimensão topológica, sua caracterização é feita pela chamada *dimensão espacial*.

A dimensão espacial se relaciona com o espaço ocupado por uma figura fractal. Um exemplo deste conceito é visto na curva de Koch, Figura A1. Devido ao detalhamento que se manifesta em escalas arbitrariamente pequenas, a curva de Koch ocupa mais espaço do que uma curva convencional, não dotada das características de fractal. Contudo, a curva de Koch não chega a ter uma dimensão 2. Sua dimensão é maior que 1 e menor que 2, portanto é uma dimensão fracionária [21].

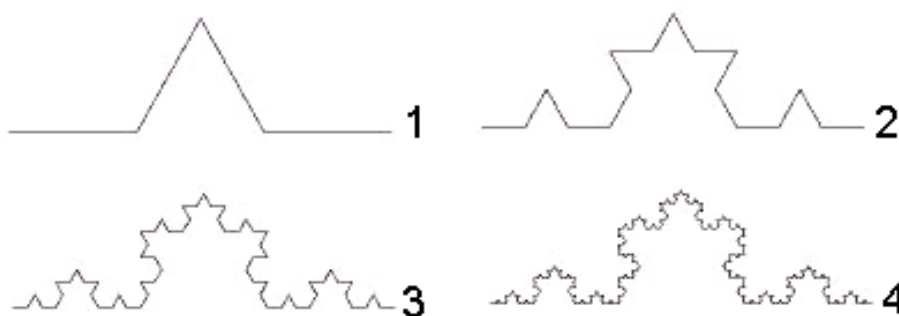


Figura A1: Curva de Koch de ordem 1 a ordem 4, figura adaptada de [21].

O método de cálculo de dimensão espacial pode ser ilustrado considerando um cubo de lados a , b e c , mostrado na Figura A3.

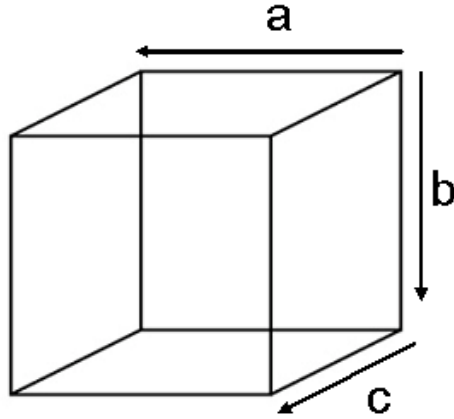


Figura A2: Cubo de lados a, b e c.

A dimensão D do cubo é 3, e seu volume (V_1) é dado pela Equação A1:

$$V_1 = abc. \quad (A1)$$

Duplicando o número de lados (mas mantendo os mesmos valores a, b e c) o volume (V_2) deste novo cubo será dado por:

$$V_2 = 2a2b2c = 2^3 V_1 = 2^D V_1. \quad (A2)$$

Se o cubo possuir um número de lados igual a ℓ , o aumento n do volume será:

$$n = \ell^D.$$

Aplicando o logaritmo na base 10 em ambos os lados da igualdade, podemos escrever a dimensão D do cubo que possui ℓ lados como sendo:

$$D = \frac{\log n}{\log \ell}. \quad (A3)$$

De maneira geral, dimensões fracionárias são denominadas *dimensões fractais*. No caso de uma superfície, como a produzida neste trabalho, a presença de dimensão fracionária na superfície indica a manifestação de um

comportamento fractal. O programa computacional de tratamento de imagens do microscópio de força atômica (AFM), utilizado neste trabalho, faz uso de um método de cálculo de dimensão fractal chamado de *contagem de caixas* (do inglês: *box counting*). Este método consiste em cobrir a figura com uma malha de quadrículos de lado l , como ilustra a Figura A3.

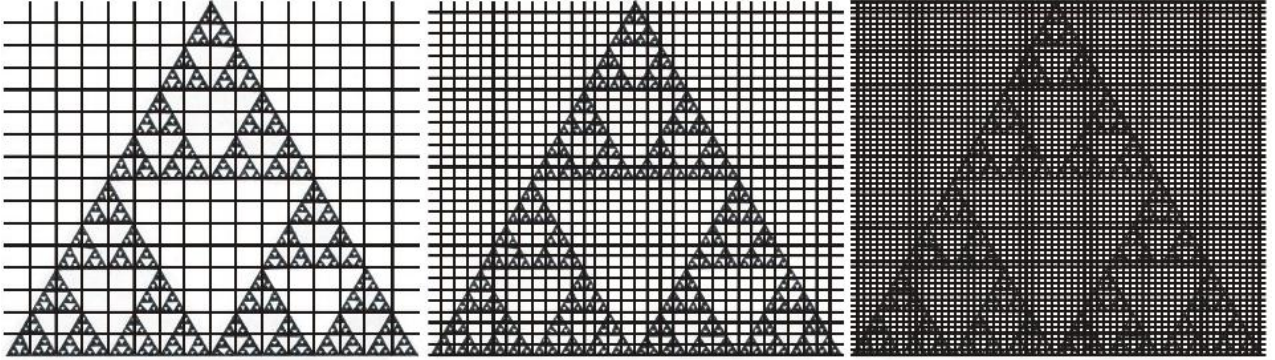


Figura A3: Ilustração do método de contagem de caixas no cálculo da dimensão fractal para o triângulo de Sierpinsky. A precisão aumenta a medida em que o tamanho dos quadrículos na malha diminui, figura adaptada de [21].

Uma vez que a figura está coberta com a malha de quadrículos, é feita a contagem de quantos quadrículos possuem pelo menos um ponto da figura. Quanto menores forem os quadrículos (menores l s), maior será a precisão do cálculo.

Se o número de quadrículos que cobrem o triângulo de Sierpinsky, mostrado Figura A3, for n , a dimensão espacial (D) será [21]:

$$D = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\log n}{-\log l}.$$

Se o valor de D for fracionário a figura tem característica fractal.

Apêndice B: Fluxograma de Simulação do Modelo Interativo

Os símbolos utilizados no fluxograma são:

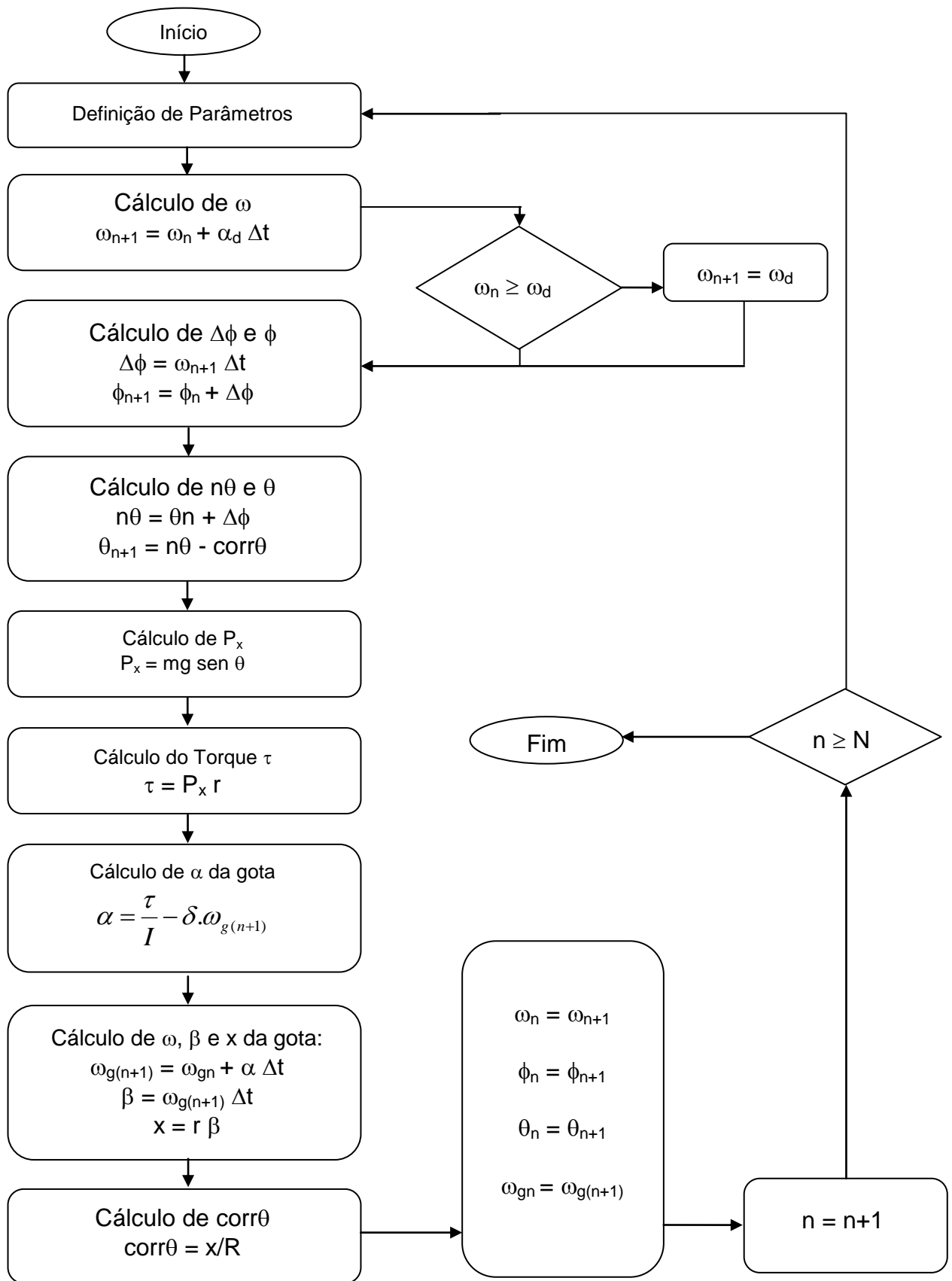
Parâmetros definidas no início da simulação:

- $\omega_d \rightarrow$ Velocidade angular o copo.
- $R \rightarrow$ Raio do copo.
- $r \rightarrow$ Raio da gota.
- $\alpha_d \rightarrow$ aceleração angular do copo.
- $\Delta t \rightarrow$ passo de tempo (*step*).
- $v \rightarrow$ volume da gota obtido a partir raio.
- $\rho \rightarrow$ massa específica do líquido.
- $m \rightarrow$ massa da gota obtida pela definição de massa específica.
- $I \rightarrow$ Momento de Inércia da gota obtido pelo teorema dos eixos paralelos.
- $\delta \rightarrow$ Coeficiente de dissipação.
- $N \rightarrow$ Número de interações.

Parâmetros obtidos na simulação:

- $\omega_{n+1} \rightarrow$ Velocidade angular do copo após cada interação, definida como zero no início da simulação e realimentada pelas interações.
- $\omega_n \rightarrow$ Velocidade angular inicial do copo definida como zero no início da simulação e realimentada pelas interações.
- $\Delta\phi \rightarrow$ Arco de giro do copo em Δt e em velocidade angular ω .

- $\phi_n \rightarrow$ Arco de giro inicial do copo, definido como zero no início da simulação e realimentado pelas interações.
- $\phi_{n+1} \rightarrow$ Arco de giro total a cada interação.
- $n\theta \rightarrow$ Deslocamento angular da gota em Δt e em velocidade angular ω
- $\theta_n \rightarrow$ Deslocamento angular inicial da gota definida como zero no início da simulação e realimentado pelas interações.
- $\theta_{n+1} \rightarrow$ Deslocamento angular da gota a cada interação.
- $\text{corr}\theta \rightarrow$ Correção no deslocamento angular da gota a cada interação. Esta correção necessária por causa do torque da gravidade que a cada Δt produz em deslocamento angular negativo na gota. A variável $\text{corr}\theta$ é definida como zero no início.
- $P_x \rightarrow$ Componente do peso da gota paralela à parede do copo.
- $\tau \rightarrow$ Torque associado a P_x .
- $\alpha \rightarrow$ aceleração angular da gota.
- $\omega_{g(n+1)} \rightarrow$ Velocidade angular da gota após cada interação definida como zero no início da simulação e realimentada pelas interações.
- $\omega_{gn} \rightarrow$ Velocidade angular inicial da gota definida como zero no início da simulação e realimentada pelas interações.
- $\beta \rightarrow$ Arco de giro do copo em Δt e em velocidade angular $\omega_{g(n+1)}$. Este arco de giro está associado ao deslocamento angular negativo na gota causado pelo torque de P_x .
- $x \rightarrow$ Deslocamento linear da gota sobre a parede do copo devido a β .



Referências

- [1] JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H.: *Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces*. New York, Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [2] GENNES, P.; BROCHARD-WYARD, F.; QUÉRÉ, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York, Springer-Verlag, 2003.
- [3] ROURA, P.; FORT, J.: *Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation*. Journal of Colloid and Interface Science 272, 420, 2004.
- [4] BURKARTER, E.: *Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílicos*. Dissertação de mestrado, Pós-Graduação em Física, UFPR, Curitiba, 2006.
- [5] ROACH, P., SHIRTCLIFFE, N. J., NEWTON, M. I.: *Progress in superhydrophobic surface development*. Soft Matter, 4, 2008.
- [6] LI, X., REINHOUDT, D., CALAMA, M. C.: *What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces*. Chem. Soc. Rev. 36, 1350, 2007.
- [7] WENZEL, R. N.: *Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water*. Industrial and Engineering Che. 28, 8, 1936.
- [8] CASSIE, A. B. D., BAXTER, S.: *Wettability of Porous Surfaces*. Trans. Faraday Soc. 40, 546, 1944.
- [9] ONDA, T., SHIBUICHI, S., SATOH N., TSUJII, K.: *Super-Water-Repellent Fractal Surfaces*. Langmuir 12, 9, 1996.
- [10] BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C.: *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*. Planta 202, 1, 1997.
- [11] RANGEL, E. C., SILVA, P. A. F., MOTA, R. P., SCHREINER, W. H., CRUZ, N.C.: *Thin polymer films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition*. Thin solid Films 473, 259, 2005.
- [12] SANTOS, D. C. R, RANGEL, R. C. C., MOTA, R. P., CRUZ, N.C., SCHREINER, W. H., RANGEL, E. C.: *Modification of plasma polymer films by ion implantation*. Materials Research 7, 493, 2004.
- [13] BENTO, W. C. A., HONDA, R. Y., KAYAMA, M. E., SCHREINER, W. H., CRUZ, N. C., RANGEL, E. C.: *Hydrophilization of PVC Surfaces by Argon Plasma Immersion Ion Implantation*. Plasmas and Polymers 8, 1, 2003.

- [14] JOHNSON, R. E.: *Conflicts Between Gibbsian Thermodynamics and Recent Treatments of Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems*. *Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems* 63, 1655, 1959.
- [15] WHITE, F. M.: *Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, McGrawHill, 10, 2005.
- [16] WU, S.: *J. Surface Energy*. *Polym. Sci. Part C* 34, 19, 1971.
- [17] FOWKES, F. M.: *Attractive forces at Interfaces*. *The Interface Symposium* 5, 1964.
- [18] GENZER, J., EFIMENKO, K.: *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review*. *Biofouling* 22, 339, 2006.
- [19] ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG, Y., WANG, Z.: *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application*. *J. Mater. Chem.* 18, 2008.
- [20] OTTEN, A., HERMINGHAUS S.: *How Plants Keep Dry: A Physicist Point of View*. *Langmuir* 20, 2004.
- [21] SERRA, C. P. & KARAS, E. W.: *Fractais Gerados por Sistemas Dinâmicos Complexos*. Curitiba, Editora Universitária Champagnat, 1997.
- [22] XIU, Y., ZHU, L., HESS, D. W. & WONG, C. P.: *Biomimetic Creation of Hierarchical Surface Structures by Combining Colloidal Self-Assembly and Au Sputter Deposition*. *Langmuir* 22, 9676, 2006.
- [23] FENG, L., ZHANG, Y., XI, J., ZHU, Y., WANG, N., XIA, F & JIANG, L.: *Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force*. *Langmuir* 24, 4114, 2008.
- [24] XI, J. & JIANG, L.: *Biomimic Superhydrophobic Surface with High Adhesive Forces*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 6354, 2008.
- [25] HUANG, L., LAU, S. P., YANG, H. Y., LEONG, E. S., YU, P. & PRAWER, S. F.: *Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film*. *Journal of Physics and Chemistry B* 109, 7746, 2005.
- [26] SATO, O., KUBO, S. & GU, Z-Z. *Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands*. *Acc. Chem. Res.* 42, 1, 2009.
- [27] XU, B. & CAI, Z.: *Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification*. *Applied Surface Science* 254, 5899, 2008.
- [28] AHUJA, A., TAYLOR, J. A., LIFTON, V., SIDORENKO, A. A., SALAMON, T. R., LOBATON, E. J., KOLODNER, P. & KRUPENKIN, T. N.: *Nanonails: A*

Simple Geometrical Approach to Electrically Tunable Superlyophobic Surfaces. Langmuir 24, 9, 2008.

[29] BHUSHAN, B., KOCHAB, K. & JUNGA, Y. C.: *Nanostructures for superhydrophobicity and low adhesion.* Soft Matter 4, 1799, 2008.

[30] YANG, H. & DENG, Y.: *Preparation and physical properties of superhydrophobic papers.* Journal of Colloid and Interface Science 325, 588, 2008.

[31] KIM, S. H., KIM, J-H., KANG, B-K, & UHM, H. S.: *Superhydrophobic CF_x Coating via In-Line Atmospheric RF Plasma of He-CF₄-H₂.* Langmuir 21, 12213, 2005.

[32] HSIEH, C-T., WU, F-L. & YANG, S-Y.: *Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: Carbon fabrics coated with silica nanoparticles.* Surface & Coatings Technology 202, 6103, 2008.

[33] ÖNER, D. & MCCARTHY, T. J.: *Ultrahydrophobic Surfaces.* Effects of Topography Length Scales on Wettability. Langmuir 16, 7777, 2000.

[34] GENZER, J. & EFIMENKO, K.: *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review.* Biofouling 22, 339, 2005.

[35] FÜRSTNER, R., BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C. & WALZEL, P.: *Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces.* Langmuir 21, 956, 2005.

[36] BOINOVICH, L. & EMELIANENKO, A.: *Principles of Design of Superhydrophobic Coatings by Deposition from Dispersions.* Langmuir 25, 2907, 2009.

[37] LI, W., FANG, G., LI, Y. & QIAO, G.: *Anisotropic Wetting Behavior Arising from Superhydrophobic Surfaces: Parallel Grooved Structure.* J. Phys. Chem. B 112, 7234, 2008.

[38] BERIM, G. O. & RUCKENSTEIN, E.: *Microscopic Interpretation of the Dependence of the Contact Angle on Roughness.* Langmuir 21, 7743, 2005.

[39] EXTRAND, C. W.: *Criteria for Ultralyophobic Surfaces.* Langmuir 20, 5013, 2004.

[40] CHEN, Y., HE, B., LEE, J. & PATANKAR, N. A.: *Anisotropy in the wetting of rough surfaces.* Journal of Colloid and Interface Science 281, 458, 2005.

[41] SYNITSKA, A., IONOV, L., GRUNDKE, K. & STAMM, M.: *Wetting on Fractal Superhydrophobic Surfaces from “Core-Shell” Particles: A Comparison of Theory and Experiment.* Langmuir 25, 3132, 2009.

- [42] GAO, L. & MCCARTHY, T. J.: *A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$)*. J. AM. CHEM. SOC. 128, 9052, 2006.
- [43] HOSONO, E., FUJIHARA, S., HONMA, I. & ZHOU, H.: *Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process*. J. Am. Chem. Soc. 127, 39, 2005.
- [44] BARTHLOTT, W., SCHIMMEL, T., WIERSCH, S., KOCH, K., BREDE, M., BARCZEWSKI, M., WALHEIM, S., WEIS, A., KALTENMAIER, A., LEDER, A. & BOHN, H. F.: *The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water*. Adv. Mater. 22, 1, 2010.
- [45] MCHALE, G.: *Cassie and Wenzel: Were They Really so Wrong?*. Langmuir 23, 8200, 2008.
- [46] EXTRAND, C. W.: *Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces*. Langmuir 18, 7991, 2002.
- [47] MARMUR, A.: *Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surface*. Journal of Colloid and Interface Science 168, 40, 1994.
- [48] EXTRAND, C. W.: *A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis*. Journal of Colloid and Interface Science 207, 11, 1998.
- [49] KRASOVITSKI, B. & MARMUR, A.: *Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate*. Langmuir 21, 3881, 2005.
- [50] ELSHERBINI, A. I. & JACOBI, A. M.: *Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science 299, 841, 2006.
- [51] LI, W. & AMIRFAZLI, A.: *A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science 292, 195, 2005.
- [52] YAMAMOTO, K. & OGATA, S.: *3-D thermodynamic analysis of superhydrophobic surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science 326, 471, 2008.
- [53] GAO, L. & MCCARTHY, T. J.: *How Wenzel and Cassie Were Wrong*. Langmuir 23, 3762, 2007.
- [54] JOHNSON, R. E. JR. & DETTRE, R. H.: *Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface*. J. Phys. Chem. 68, 1744, 1964.
- [55] JOHNSON, R. E. JR. & DETTRE, R. H.: *Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces*. J. Phys. Chem. 69, 1507, 1965.

- [56] JUNG, Y. C. & BHUSHAN, B.: *Dynamic Effects of Bouncing Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir 24, 6262, 2008.
- [57] EXTRAND, C. W.: *Criteria for Ultralyophobic Surfaces*. Langmuir 20, 5013, 2004.
- [58] CARBONEA, G. & MANGIALARDI, L.: *Hydrophobic properties of a wavy rough substrate*. Eur. Phys. J. E. 16, 67, 2005.
- [59] NOSONOVSKY, M. & BHUSHAN, B.: *Biomimetic Superhydrophobic Surfaces: Multiscale Approach*. Nano Lett. 7, 2633, 2007.
- [60] BURKARTER, E., SAUL, C., THOMAZI, F., CRUZ, N. C., ROMAN, L. S., SCHREINER, W. H.: *Superhydrophobic electrosprayed PTFE*. Surface and Coatings Technology. 202, 194, 2007.
- [61] MINKO, S., MÜLLER, M., MOTORNOV, M., NITSCHKE, M., GRUNDKE, K. M. & STAMM, J.: *Two-level structured self-adaptive surfaces with reversibly tunable properties*. J. Am. Chem. Soc. 125, 3896, 2003.
- [62] LAU, K., BICO, J., TEO, K., MILNE, W., MCKINLEY, G. & GLEASON, K.: *Superhydrophobic carbon nanotubes forests*. Nano Lett. 3, 1701, 2003.
- [63] STELMACHUK, V., BIEDERMAN, H., SLAVINSKÁ, D., ZEMEK, J. & TRCHOVÁ, M.: *Plasma polymer films rf sputtered from PTFE under various argon pressures* Vacuum 77, 131, 2005.
- [64] ZHANG, J., LI, J. & HAN, Y.: *Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension*. Macromol. Rapid Commun. 25, 1105, 2004.
- [65] RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W.E., LIM, T.C. & MA, Z.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore, World Scientific, 2005.
- [66] CONESA, J. A. & FONT, R.: *Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen*. Polymer Engineering and Science 41, 2137, 2001.
- [67] ROOSJEN A.: 2005 *The Use of Polymer Brush Coatings to Prevent Microbial Adhesion* (Enschede, NL: PrintPartners Ipskamp BV) <<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/edicine/2005/a.roosjen/thesis.pdf>>
- [68] MANZ, A., GRABER, N. & WIDMER, H. M.: *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*. Sensors Actuators B: Chemical 1, 244, 1990.
- [69] CROWTHER, R. J.: *The ELISA Guidebook. Methods in Molecular Biology*. ed J M Walkern (Totowa, NJ: Humana Press), 2001.
- [70] BURKARTER, E., SAUL, C. K., THOMAZI, F., CRUZ, N. C., Zanata, S. M., ROMAN, L. S. & SCHREINER, W. H.: *Electrosprayed superhydrophobic PTFE:*

a non-contaminating surface. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 7778, 2007.

[71] BEAMSON, G.; BRIGGS, D.: *High Resolution XPS of Organic Polymers-The Scienta Esca300 Database.* New York, John Wiley & Sons, Inc, 1992.

[72] HAMRAOUI, A., THURESSON, K., NYLANDER, T. & YAMINSKY, V.: *Can a Dynamic Contact Angle Be Understood in Terms of a Friction Coefficient?* J. Journal of Colloid and Interface Science 226, 199, 2000.

[73] POPESCU, M. N., RALSTON, J. & SEDEV, R.: *Capillary rise with velocity-dependent dynamic contact angle.* Langmuir 24, 12710, 2008.

[74] TSEKOV, R., MATSUMURA, H., KAWASAKI, K. & KAMBARAZ, M.: *Effects of dissipation on contact angle measurements using a dynamic method.* J. Colloid Interface Sci. 233, 136, 2001.

[75] BURKARTER, E., BERLIM, L. S., SCHREINER, W. H. & SAUL, C. K.: *Spinning droplets on superhydrophobic surfaces.* Physics of Fluids 22, 12102, 2010.

[76] MARION, J. B. & S. T. THORNTON, S. T.: *Classical Mechanics of Particles and Systems*, 5th ed. Thomson, New York, 2004.

[77] TIPLER, P. A.: *Física para cientistas e engenheiros - Volume 1.* 3ª Edição, Rio de Janeiro, 211, 1995.

[78] YBERT, C., BARENTIN, C., COTTIN-BIZONNE, C., JOSEPH, P. & BOCQUET, L.: *Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries.* Phys. Fluids 19, 12360, 2007.

Anexos

Anexo 1: Publicação I



Available online at www.sciencedirect.com



Surface & Coatings Technology 202 (2007) 194–198



www.elsevier.com/locate/surfcoat

Superhydrophobic electrosprayed PTFE

E. Burkarter^a, C.K. Saul^a, F. Thomazi^a, N.C. Cruz^b, L.S. Roman^a, W.H. Schreiner^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990 Centro Politécnico Jardim das Américas, Curitiba, Paraná, Brazil

^b Grupo de Plasma e Materiais, Universidade Estadual de São Paulo, 18087-180 Avenida Três de Março, 511 Sorocaba, São Paulo, Brazil

Received 26 December 2006; accepted in revised form 8 May 2007

Available online 13 May 2007

Abstract

This paper shows the deposition of superhydrophobic PTFE (polytetrafluoroethylene) films on FTO (fluorine doped tin oxide) coated glass slides, employing the electrospray technique, using a commercial PTFE particle suspension in water. Water contact angles as high as 167° were measured on the PTFE surface. Water drop sliding angles at 2° show a very low contact angle hysteresis. Scanning electron and atomic force microscopy images show the typical rough micro/nanostructure required for superhydrophobicity.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Superhydrophobicity; Electrospray; Polytetrafluoroethylene

1. Introduction

Superhydrophobic surfaces are attracting the attention of many researchers worldwide. The specialized literature shows a wealth of papers on the topic, especially since Barthlot and Nienhuis published their findings on the self-cleaning properties of superhydrophobic Lotus leafs [1]. The area is interesting per se but has strong impacts on technology, in particular on microfluidics [2].

It is now generally acknowledged that the superhydrophobic surface is formed by the additive action of two basic conditions: a low polarity or low energy surface material composition, together with a particular surface roughness [3]. The contact angle on apolar solids is typically in the 90–120° range. Zisman [4] reports that the surface energy of polymers decreases as the predominant bonds show a composition going from CH₂ → CH₃ → CF₂ → CF₃ bonds. Many different materials present a non-polar behaviour and there are many examples of surface treatments which lead to a low-energy surface finishing. Regarding the surface roughness, it is still not clear which are the best conditions leading to contact angles above 150°. Nano and micro roughness profiles have shown superhydrophobicity [5], as well as fractal surface patterns [6]. Recently improved understanding to this topic has been added

by Xiu et al. [7] who experimentally mimicked biological hierarchical structures by combining colloidal self-assembled particles with thin film sputter deposition. A detailed account on superhydrophobicity or “non-sticking drops” can be found in the review of Quéré [8]. The synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces modified by a CF₄ plasma treatment with contact angles above 160° has also been accomplished [9]. Transparency is wanted for optical applications.

According to the Cassie-Baxter theory, superhydrophobic properties appear when a sessile drop sits mostly on an air cushion [10], and the macroscopic contact angle is an apparent angle. Typically the contact angle is an average between the contact angle on air and on the solid.

Polymeric PTFE (polytetrafluoroethylene) surfaces show hydrophobic and oleophobic characteristics. Water contact angles on smooth PTFE are found between 98 and 112° [11] and are widely used in kitchenware and in low-friction engineering components, with good mechanical properties. The hydrophobic properties of PTFE are caused by the fluorination of the carbon bonds.

Several different approaches were tried successfully to change PTFE surfaces towards a superhydrophobic behaviour. Superhydrophobic CF_x coatings deposited via in-line atmospheric RF plasma of He/CF₄/H₂ gas mixtures have been reported [12]. Fluorocarbon coatings, deposited starting with tetrafluoroethylene

* Corresponding author. Tel.: +55 41 33613093; fax: +55 41 33613423.

E-mail address: wido@fisica.ufpr.br (W.H. Schreiner).

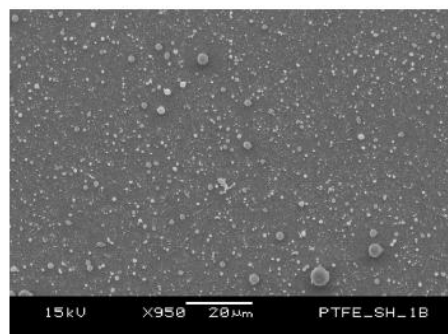


Fig. 1. Scanning electron micrograph of electrospayed PTFE. 30 s deposition time.

using modulated RF glow-discharges, have shown superhydrophobic properties [13]. Plasma treatment of polyethylene using SF₆/Ar plasma also led to superhydrophobic behaviour of the surface [14], mainly due to fluorination of plasma generated dangling bonds. Stelmachuk et al. [15] report on sputtered PTFE films, deposited under various argon pressures, reaching 146° water contact angles. Busscher et al. [16] studied the adhesion of human fibroblasts on superhydrophobic FEP-PTFE, prepared by ion-etching, followed by an oxygen glow-discharge treatment. Superhydrophobic carbon nanotube forests, coated with PTFE, using a hot filament chemical vapor deposition process, have shown advancing and receding water contact angles of respectively 170 and 160° [17].

Recently an interesting precision spraying technique has been described to generate hydrophobic PTFE patterns for living cell adhesion control [18]. Here the interest is in the reduction of process complexity and not in the generation of superhydrophobic surfaces, enabling rapid and flexible micro-patterning of surfaces in two easy steps. Acatay [19] showed that the electrospinning of a polyacrylonitrile polymer, with the

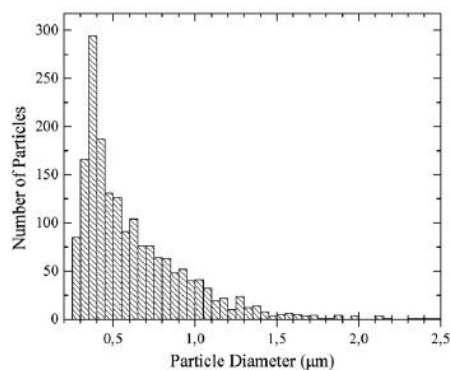


Fig. 2. Size distribution of PTFE particles analyzed using Fig. 1.

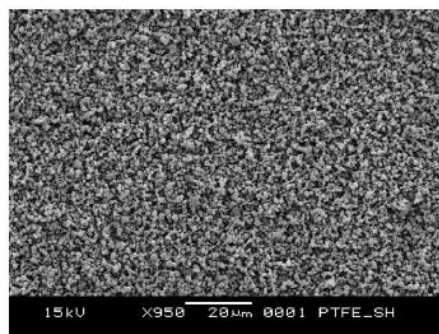


Fig. 3. Low magnification scanning electron micrograph of electrospayed PTFE. 20 min deposition time.

addition of a fluorinated hydroxyl-ended oligomer, presented strong superhydrophobic characteristics. In this same context we report on a new, different, easy and successful way to form superhydrophobic PTFE, using the electro spray method.

2. Experimental section

Electrospinning is a well known technique to deposit polymers electrostatically [20] on conducting substrates. We used the same technique to deposit PTFE, but since we have no evidence of PTFE fiber formation, we call the technique electro spraying. The electro spray technique has been reported since 1902 [21,22].

Our basic ingredient for fluoropolymer electro spray deposition is an aqueous dispersion of the polymer produced by DuPont under the brand name Teflon® PTFE 30. This product, according to the company, is a fluoropolymer suspension containing 60% by weight of polytetrafluoroethylene with particles ranging from 0,05 to 0,5 µm, suspended in distilled water, together with a 6% by weight nonionic wetting agent and stabilizer. According to the manufacturer, the product after processing has to be heated to 115 °C to remove water, and later on, typically to 290 °C, to

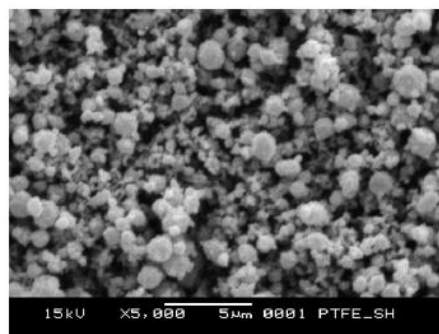


Fig. 4. Higher magnification scanning electron micrograph of electrospayed PTFE. 20 min deposition time.

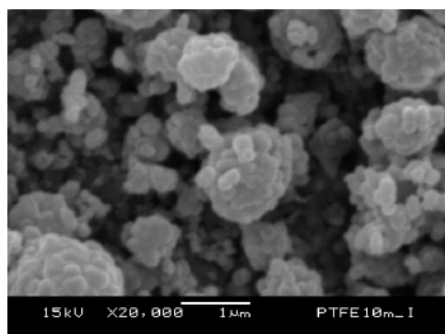


Fig. 5. Details of the distinct surface structure of a PTFE electro sprayed coating. Scanning electron micrograph. 10 min deposition time.

remove the wetting agents, with a final cure of the polymer at 337 °C [23].

Electrospraying was done using a 0.7 mm rectified chiralurgical injection needle attached to a 3 ml syringe. A DC-motor advanced the syringe piston to feed the spray at 10 µl/min. The injection needle was positioned 5 cm from the substrate and attached to a high voltage supply at 6 KV. As substrates we used conducting fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass slides with a 15 Ω/□ resistance produced by Flexitec [24], fixed to a hot plate at 150 °C. Normally, in electrospinning or electro spraying of polymers, the solvent evaporates from the needle to the substrate, but here the hot substrate is essential for this particular suspension, since most of the water evaporates upon impact. We used several deposition times to study the microstructure of the deposits per se, together with their hydrophobic character. Typical deposition times ranged from 30 s to 20 min in the particular configuration reported here. The as-deposited samples are hydrophilic, wet easily and the coating starts to float on the substrate upon wetting. We found out experimentally that the heat treatment of the sprayed coatings in air at 265 °C already removes the wetting agents and we used this temperature in the results reported below.

The SEM images were obtained, after coating the PTFE samples with a gold film, using JEOL JSM 6360-LV equipment operating at 15 kV. The surface characterizations were done with a Shimadzu SPM-9500J3 atomic force microscope (AFM) operating in the dynamic mode using the same gold coated samples. The surface topography was obtained from the AFM scanning experiments. The microscope software uses the scanning tip positions to calculate Rms roughness, arithmetic mean roughness R_a , distance between the average cross line and the maximum peak R_p and distance between the average cross line and the minimum valley R_v of the chosen scanned area. The fractal dimension of the scanned surface can be calculated also by the proprietary AFM software. The calculation employs the well established box counting technique (see e.g. Ref. [6]).

The contact angle measurements were done on a Ramé-Hart 100 goniometer. This conventional equipment uses 1 µl distilled water drops which are deposited by a syringe on the surface. The projection of this sessile drop is captured by a CCD camera

and the contact angle is calculated using the goniometer software. Several measurements are done to improve the calculated mean contact angle measurement. The equipment measures the advancing contact angle.

The sliding angle measurements were obtained using a mechanical level goniometer, recording the angle when the deposited water drop starts to move. For superhydrophobic surfaces the stabilization of the drop on the leveled surface is not an easy task, since the drop dances and moves upon deposition.

3. Results

Fig. 1 shows the scanning electron microscopy image of PTFE which was electro sprayed with a 30 s deposition time. The image shows that the technique for this suspension produces droplets, which form spherical solid particles uniformly distributed on the substrate surface. An image analysis using

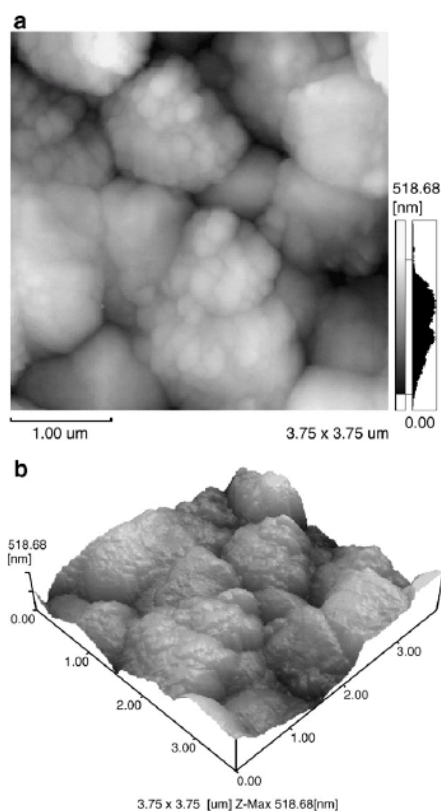


Fig. 6. Atomic force microscopy image of electro sprayed PTFE. 10 min deposition time. The calculated root mean square roughness is measured at $R_{RMS}=114$ nm. The fractal dimension of the surface is calculated at $D=2.1$ by the AFM software.

Image Tool software [25] of Fig. 1 on the size distribution of the particles reveals the characteristics shown in Fig. 2. Particles below two pixels (about 200 nm) were not counted to avoid picture noise. The distribution is skewed with a maximum counting of particles at 350 nm. The calculated particle surface coverage for this particular image is of 11.1%.

The analysis of SEM images of as-deposited and heat treated electro sprayed PTFE coatings revealed no visual differences, which means that the heat treatment to remove wetting agents does not alter the original electro sprayed morphology. No melting, sintering or bottleneck forming was found.

Figs. 3 and 4 show scanning electron micrographs of a complete 10 min deposit of electro sprayed and cured PTFE. The picture shows a fairly uniform coating of PTFE particles which are deposited randomly on top of particles which arrived and solidified earlier, generating a random network of spheres with different diameters with a very high porosity, leading to a rough surface structure. A detail of this interesting structure is shown in Fig. 5, where spherical particles on top of other spherical particles can be clearly seen.

Fig. 6 shows an AFM scan on an area of $3.75 \times 3.75 \mu\text{m}^2$ of a sample electro sprayed for 10 min. The image seen in two, and repeated in three dimensions shows clearly several structures which can be broadly classified in micro and nano, but basically resembles a cauliflower structure. The AFM software performed the surface topological analysis. The root mean square roughness Rms of sample was measured at 114 nm. The maximum peak relative to the average crossline Rp was found at 394 nm and the minimum valley of Fig. 6 was calculated at 332 nm. Additionally, the fractal dimension of this sample was calculated at $D=2.1$, using the AFM equipment software.

Fig. 7 shows a picture of the drop with highest advancing water contact angle (167°) obtained in this work.

Fig. 8 shows the measured water advancing contact angles on thermally treated electro sprayed PTFE coatings. Mean calculated contact angles are plotted versus deposition time. The contact angles start at hydrophilic values on the FTO substrate as expected. After a PTFE deposition time of 1 min the contact angle already rises to typical PTFE values. Our experiments demonstrate that for this deposition time typically 22% of the FTO surface is covered with PTFE particles. This is in accord with earlier reports where fairly low coverages lead to

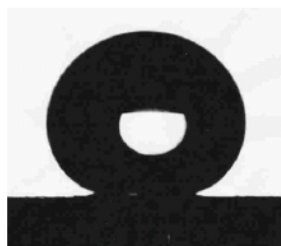


Fig. 7. Image of a water drop on 20 min electro sprayed cured PTFE superhydrophobic surface.

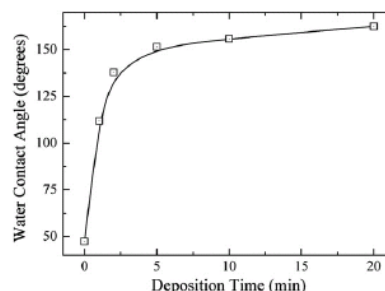


Fig. 8. Water contact angles measured on electro sprayed PTFE as a function of deposition time. The joining line should be used only to guide the eye. Error bar of angle measurements is of $\pm 3^\circ$.

profound contact angle changes [26]. After 5 min deposition time the cured samples already display superhydrophobic characteristics. Our results indicate that a complete coverage is necessary to reach superhydrophobicity.

The drop sliding angles on the 20 min electro sprayed superhydrophobic PTFE surface were measured at $(2.1 \pm 0.5)^\circ$.

4. Discussion and conclusions

It is well known that fluorine containing groups are preferentially concentrated at the polymer-air interface and thus small amounts of fluorine containing groups can lower the surface energy [27]. This property has been used many times to turn surfaces hydrophobic. Fluorine has a very small atomic radius and the highest electronegativity of the periodic table, forming strong covalent bonds with carbon, significantly lowering the surface energy. Especially CF_3 bonds display the lowest surface energy of any solid [28]. In the case of PTFE, the polymer is formed by CF_2 monomers and the low energy surface will be formed naturally.

Several conditions are necessary to produce superhydrophobic surfaces which are technologically useful. Despite mandatory water contact angles above 150° a very low contact angle hysteresis is necessary. The low hysteresis is wanted for many applications, like self-cleaning properties and electrowetting performance, since the water drop mobility depends strongly on the difference of advancing and receding contact angles. Besides, good mechanical properties of superhydrophobic surfaces are desirable, such as: superior adhesion in the case of coatings and wear and compression resistance. Chemical inertness of the superhydrophobic surface element would also widen its applicability. Several of these conditions are met by the electro sprayed PTFE coatings reported here.

Scanning electron and atomic force microscopy results show that electro spraying a water soluble PTFE suspension on hot conducting substrates leads to a nanostructured coating. Wetting agent removal by heat treatment at 265°C easily leads to hydrophobic or superhydrophobic coatings, depending on coverage. We found out, that the heat treatment can be lowered to 190°C in vacuum to reach the same results.

The contact angle measurements show that the technique leads easily to superhydrophobic PTFE deposits with water contact angles above 160° .

The sliding angle measurements at around 2° show that electrosprayed PTFE has minimal advancing and receding contact angle hysteresis, which is essential to characterize superhydrophobic behaviour with excellent water mobility for device applications.

PTFE by itself is chemically inert and the superhydrophobic electrosprayed coating will resist environmental exposure, being friendly to the environment. Further processing of this inert coating for device applications is clearly possible, specially considering the fairly low heat treatment temperatures.

The remaining drawbacks of this superhydrophobic coating are the mechanical properties such as wear and adhesion in tribological applications. Work is in progress to solve also these issues. In our opinion this technology reported here to produce superhydrophobicity is by far the simplest we found in the literature, to the best of our knowledge.

Acknowledgements

The authors thank DuPont do Brasil for the PTFE 30 fluoropolymer suspension. Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR is acknowledged for the SEM images. Thanks are due to Laboratório de Microscopia de Força Atômica da UFPR for the AFM images. Flexitec generously donated the FTO substrates.

References

- [1] W. Barthlot, C. Nienhuis, *Planta* 202 (1997) 1.
- [2] G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, *Interdisciplinary Applied Mathematics Series*, Springer, N.Y., 2005.
- [3] N.A. Patankar, *Langmuir* 20 (2004) 8209.
- [4] W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* 43 (1964) 1.
- [5] J. Kijlstra, K. Reihs, A. Klamt, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 206 (2002) 521.
- [6] S. Shibuichi, T. Onda, N. Sato, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19512.
- [7] Y. Xiu, L. Zhu, D.W. Hess, C.P. Wong, *Langmuir* 22 (2006) 9676.
- [8] D. Quéré, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 2495.
- [9] J. Fresnais, J.P. Chapel, F. Poncin-Epaillard, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5296.
- [10] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546.
- [11] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry at interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 127.
- [12] S.H. Kim, J.H. Kim, B.K. Kang, H.S. Uhm, *Langmuir* 21 (2005) 12213.
- [13] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, R. d'Agostino, *Surf. Coat. Technol.* 169–170 (2003) 609.
- [14] E.C. Rangel, W.C.A. Bento, M.E. Kayama, W.H. Schreiner, N.C. Cruz, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 179.
- [15] V. Stelmachuk, H. Biederman, D. Slavinská, J. Zemek, M. Trchová, *Vacuum* 77 (2005) 131.
- [16] H.J. Busscher, I. Stokroos, J.G. Golverdingen, J.M. Schakenraad, *Cells Mater.* 1 (1991) 243.
- [17] K.K.S. Lau, J. Bico, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amarunga, W.I. Milne, G.H. McKinley, K.K. Gleason, *Nano Lett.* 3 (2003) 1701.
- [18] M.N. de Silva, J. Paulsen, M.J. Renn, D.J. Odde, *Biotechnol. Bioeng.* 93 (2005) 919.
- [19] K. Acatay, *Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process*; Sabanci University, Istanbul, PhD Thesis (2004).
- [20] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, Singapore, 2005.
- [21] J.F. Cooley, US Patent 692,631 (1902).
- [22] W.J. Morton, US Patent 705,691 (1902).
- [23] http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/h03234.pdf. Site accessed: December 1th (2006).
- [24] <http://www.Flexitec.com.br>. Site accessed: December 1th (2006).
- [25] <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/download.html>. Site accessed: December 1th (2006). Image Tool v. 3.00 Developed by U. Texas Health Science Center; S. Antonio.
- [26] A. Synyska, *Einfluss chemischer und topographischer Inhomogenitäten auf die Eigenschaften von Polymeroberflächen*; PhD Thesis, T.U. Dresden (2005).
- [27] R.D. van de Grampel, W. Ming, A. Gildenpfennig, J. Laven, H.H. Brongersma, G. de With, R. van der Linde, *Langmuir* 20 (2004) 6344.
- [28] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir* 15 (1999) 4321.

Anexo 2: Patente depositada I

Esta patente depositada em 22 de dezembro de 2006, sob PI 0606047-1, visando proteger a autoria da invenção do processo de produção das superfícies superhidrofóbicas de PTFE. O título da patente é *“MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS EMPREGANDO ELETROSPRAY”*.



Número (21)

DEPÓSITO

Pedido de Patente ou de
Certificado de Adição

P0606047-1

Índice / /
Seção

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente ou sua condição análoga indicando:

1. Depoente (71):
1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

1.2 Qualificação: Autarquia Federal 1.3 CQC/CPF: 75.095.679/0001-99
1.4 Endereço completo: Rua Dr. Fátima, 405, 1º andar, Curitiba

1.5 Telefone: 41.3360-5379
FAX: 41.3360-5379

2. Natureza: ☐ 2.1 Invenção ☐ 2.1.1 Certificado de Adição ☐ 2.2 Modelo de Utilidade
☒ 2.1 Invenção ☐ 2.1.1 Certificado de Adição ☐ 2.2 Modelo de Utilidade

3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):
"MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-ADROBÓNICAS EMITINDO RÁDIO-
ELETROMAGNÉTICO"

4. Pedido de Divisão do pedido n.º . de ☐ continua em folha anexa

5. Prioridade Interim - O depositante reivindica a seguinte prioridade:
Nº de depósito Data de Depósito (60)

6. Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):
Data em que originou de origem Número do depósito Data do depósito

7. Inventor (72): ☐ continua em folha anexa

7.1 Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

Nome: CYRO KETZER SAUL

Qualificação: DOUTOR

Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)

ANEXO DE CONTINUAÇÃO - FORMULÁRIO 1.01

7. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

Nome: Ezequiel Burkarer

Qualificação: Mestre - Estudante de pós-graduação

Endereço: Antonio Zak 712

CEP: 81850-260

Telefone: (41) 3379-6376

7. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

Nome: Wido Herwig Schreiner

Qualificação: Doutor - Professor Universitário

Endereço: Rua Eugênio Caelano do Amaral 65

CEP: 82520-230

Telefone: (41) 3434-4590

7. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

Nome: Lucimara Sotz Roman

Qualificação: Doutora - Professora Universitária

Endereço: Av. Batel 1597 ap 302

CEP: 80420-090

Telefone: (41) 3243-5648

7. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

Nome: Fabiano Thomazzi

Qualificação: Mestre - Estudante de pós-graduação

Endereço: Emílio Mercuri 114

CEP: 82010-070

Telefone: (41) 3336-6428

Electrosprayed superhydrophobic PTFE: a non-contaminating surface

Ezequiel Burkarter¹, Cyro K Saul¹, Fabiano Thomazi¹,
Nilson C Cruz², Silvio M Zanata³, Lucimara S Roman¹ and
Wido H Schreiner¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná 81531-990 Centro Politécnico
Jardim das Américas, Curitiba, Paraná, Brazil

² Grupo de Plasma e Materiais, Universidade Estadual Paulista, 18087-180 Avenida Três de
Março, 511 Sorocaba, São Paulo, Brazil

³ Departamento de Patologia Básica, Universidade Federal do Paraná 81531-990 Centro
Politécnico Jardim das Américas, Curitiba, Paraná, Brazil

Received 3 July 2007, in final form 10 September 2007

Published 30 November 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysD/40/7778

Abstract

This paper reports on the exposure of superhydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) coatings to common aqueous solutions which are used in biology, biotechnology and chemical sensor applications. Advancing contact angles as high as 173° for aqueous solutions were measured on the PTFE surface. Water drop sliding angles at 2° show a very low contact angle hysteresis. X-ray photoelectron spectroscopy measurements confirm that aqueous solutions can move or stay on the superhydrophobic surface without contamination. Owing to the chemical inertness of the polymer, these results indicate that superhydrophobic PTFE can be used in lab-on-a-chip and multi-sensor devices as well as in biological cultures, where aqueous solutions meet solid surfaces, without contaminating the interface.

1. Introduction

It is now acknowledged that the superhydrophobic surfaces are formed by the additive action of two basic conditions: a low polarity or low surface energy material composition and a particular surface roughness. The contact angles on apolar solids are typically in the 90°–120° range while the superhydrophobic surfaces are characterized by contact angles above 150°.

The literature on superhydrophobic surfaces was influenced by Barthlot and Nienhuis's [1] findings on the self-cleaning property of superhydrophobic lotus leaves. It is known as the lotus effect. The development of artificial superhydrophobic materials for clean surfaces, mimicking nature, has been successful many times and Quéré's review [2] details the recent advances in this field.

Very recently Xiu *et al* [3] mimicked the superhydrophobicity of plant leaves, by creating a two-scale structure, depositing an Au film on micrometre-sized silica spheres. A thermal treatment of the samples leads to the formation of Au nanoparticles on the top of the spheres, creating the double structure with superhydrophobic behaviour.

There are many possible applications for such superhydrophobic materials. The main interest in superhydrophobic surfaces in the current literature is associated with self-cleaning properties, that is, water drops sliding or rolling on the surface will drag the residual dirt, composed mainly of dust, pollution or of viral/bacterial origin, leaving a clean surface. It is known that the growth of bacterial colonies is prevented on water-repellant materials [4].

In this work we focus on questions such as: will a superhydrophobic surface be contaminated by chemicals or biological materials in aqueous solutions and, if so, what are the conditions which lead to contamination?

Cross-contamination on surfaces is one of the main problems associated with the lab-on-a-chip technology, as described in the late 1980s by Manz *et al* [5]. In most cases this problem can be avoided by using disposable chips [6–8], but when dealing with arrays or digital systems [9], based on droplet manipulation, this procedure is usually ruled out.

Some alternative answers for this problem mentioned in the literature are multiphase and three-dimensional systems. In multiphase systems the sample is emulsified in an immiscible

continuous phase, therefore without any contact between the sample and the channel walls [10]. This procedure is also applied to digital systems [11]. Three-dimensional systems, as proposed by Ismagilov *et al* [12], consist of a stack of bi-dimensional structures, where the crossing channels are placed orthogonally to each other and the proposed devices are fabricated with polydimethylsiloxane (PDMS) separated by polycarbonate membranes.

Currently, standard methods of protein analysis such as electrophoresis, immunoassays and chromatography are generally time-consuming, labour-intensive and subject to errors, lacking the necessary high-throughput capacity. The one-analyte-at-a-time test protocol is still dominant. However, multiplex tests evaluated in a single multi-assay analyzer are expected to become a significant part of biomedical diagnostic testing within the near future [13].

In drug discovery or high-throughput clinical diagnosis the application of enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) in a chip format has the potential to simultaneously determine the presence or concentration of numerous proteins, without dividing the original patient sample. Benefits of using multiplex assay platforms include improved-quality patient care, as well as cost effectiveness and time saving [14].

The manipulation of biological/reagent materials on surfaces with the associated harmful possibility of cross-contamination is a growing concern. One possibility to deal with this problem is shown in this paper.

2. Experimental

Fluoropolymer films were deposited by the electrospray technique using an aqueous dispersion of the polymer produced by DuPont under the brand name Teflon® PTFE 30. According to the manufacturer, the product after processing has to be heated to 115 °C to dehydrate, and later on, to typically 290 °C, to lose the wetting agents which are originally added to the dispersion. The final cure of the polymer occurs at approximately 337 °C [15].

Electrospraying was done using a 0.7 mm rectified surgical injection needle attached to a 3 ml syringe. A dc-motor advanced the syringe piston to feed the spray at 10 $\mu\text{l min}^{-1}$. The injection needle was positioned at a distance of 5 cm from the substrate and attached to a voltage supply at 6 kV. As substrates we used conducting fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass slides with a 15 Ω/\square resistance produced by Flexitec [16], fixed to a hot plate at 150 °C. The samples were afterwards heated to remove the wetting agents and heat treated at 265 °C. Additionally, we have found out that curing the coatings in low vacuum reduces the curing temperature to 200 °C. A detailed description of the experimental procedures can be found in an earlier work of our group [17].

Advancing contact angle and surface energy measurements were performed on a Ramé-Hart 100-00 goniometer. This equipment uses 1 μl drops which are deposited by a syringe onto the surface. The projection of this sessile drop is captured by a CCD camera and the contact angle is calculated using the equipment proprietary software. Twenty measurements were done for each assay to improve the calculated mean contact angle measurement.

The surface energy is calculated using the experimental values of contact angles of deionized water and diiodomethane, whose surface tensions are well documented, according to the method proposed by Wu [18]. The sliding angle measurements were obtained using a mechanical level goniometer.

Several pristine superhydrophobic coatings were dipped into different common biological or biotechnological aqueous solutions and immediately loaded into the x-ray photoelectron (XPS) spectrometer load-lock for analysis.

Commonly used buffers and salts in ELISA procedures include TRIS (2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol), sodium chloride, potassium chloride, phosphate and phosphate buffered saline (PBS). When polystyrene or polyvinyl chloride (multi-well plates), as solid phase, are employed in ELISA, a blocking agent must be used to avoid nonspecific reaction or adsorption of undesired antigens and antibodies. One method used to avoid such binding is the addition of high concentrations of immunologically inert substances to both blocking and dilution buffers [19]. In this sense, commonly used substances are: casein, gelatin and bovine serum albumin (BSA). The overall conditions should mimic the physiological conditions found at the biological environment, where normally antigen-antibody interaction takes place. Here, we employed aqueous solution (from ultra pure source, Millipore, Billerica, MA, USA) and the following chemicals (from Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA): Tris-HCl (20 mM, pH 7.4), KCl (120 mM), NaCl (120 mM), PBS (137 mM NaCl, 2.7 mM KCl, 10 mM Na_2HPO_4 , 2 mM KH_2PO_4 , pH 7.4) and BSA (10 mg ml^{-1} diluted in PBS).

XPS measurements were performed using a VG Microtech ESCA3000 spectrometer with a base pressure of 3×10^{-10} mbar. The samples were irradiated with non-monochromatized Mg K_{α} x-rays; the pass energy for the long-scan surveys was of 50 eV and for the detailed spectra of 20 eV. Quantification was done using the spectrometer software and charging effects were corrected with the C 1s line binding energy at 292.48 eV or the F 1s line at 689.48 eV for PTFE [20].

3. Results

The measurements of deionized water and diiodomethane drops on the pristine superhydrophobic surface led, respectively, to 168° and 130° mean advancing contact angles. Using the method proposed by Wu [18], we obtain a surface energy of 2.5 mN m^{-1} . This value, compared with the measured value of smooth commercial PTFE at 21.77 mN m^{-1} [21], obviously reflects the superhydrophobic character of electrosprayed PTFE, showing that most of the drops float on an air cushion. Figure 1 shows a characteristic scanning electron microscope image of the superhydrophobic PTFE coating with peculiar micro- and nanosized features.

The advancing contact angles for the different aqueous reagent solutions on the superhydrophobic PTFE surface were measured, and the mean values are shown in table 1. Small deviations relative to deionized water were found for the different solutions and all are non-wetting. Figure 2 shows a drop of the BSA solution deposited onto the water repelling surface as recorded by the goniometer CCD camera.

Figure 3 shows XPS survey scans for three superhydrophobic samples: pristine PTFE, the second one dipped

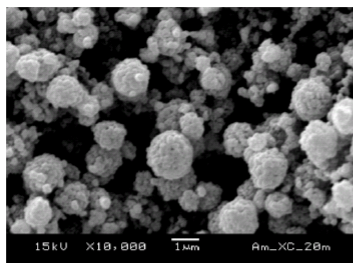


Figure 1. Scanning electron microscope image of the electro sprayed PTFE superhydrophobic surface.

Table 1. Advancing contact angles for different aqueous solutions on superhydrophobic PTFE.

Aqueous solution	TRIS	NaCl	PBS	KCl	BSA
Contact angle (degrees)	173 ± 3	173 ± 3	163 ± 3	163 ± 3	163 ± 3



Figure 2. A drop of an aqueous 10 mg ml⁻¹ BSA solution on the superhydrophobic surface.

in TRIS solution and the last one dipped in KCl solution. Quantification of the pristine PTFE using the F1s and C1s counts in the spectrum and the spectrometer software leads to an F/C ratio of 1.91, with the correct -CF₂-polymer stoichiometry. No additional C1s and O1s signals, respectively, at 284.5 eV and 531 eV, were found. PTFE is known to be unreactive and ideally suited for contamination studies [22]. The results shown in figure 3 reveal that within the experimental sensitivity of the XPS surface characterization technique, the solutions do not contaminate the superhydrophobic PTFE surface. Identical results (not shown) have been obtained for all solutions tested in this study. It is interesting to note that some XPS spectra show the characteristic Sn 3d lines. These lines are due to the FTO coated substrate and demonstrate the porous superhydrophobic PTFE coating structure.

Figure 4 shows XPS survey scans for a different set of experiments. Here a surfactant was added to the KCl aqueous solution. The surfactant was a common detergent based on sodium dodecyl benzene sulphonate used for laboratory glassware cleaning. After the XPS characterization of the dipped substrates, the same sample was washed with

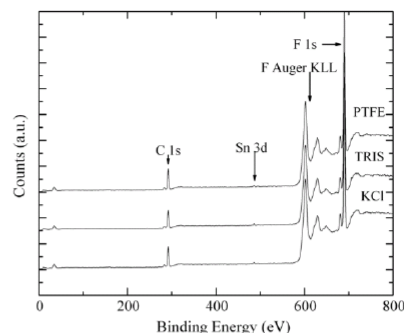


Figure 3. XPS survey scans for three superhydrophobic coatings. The uppermost spectrum refers to pristine PTFE. The middle spectrum refers to a coating dipped in a TRIS aqueous solution and the lowest refers to a coating dipped in a KCl aqueous solution.

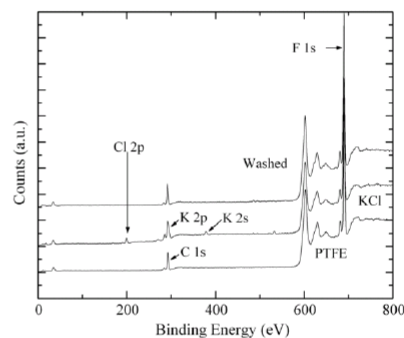


Figure 4. XPS survey scans for three superhydrophobic samples. The lowest spectrum refers to pristine PTFE. The middle spectrum refers to a coating dipped in a KCl + surfactant (sodium dodecyl sulphonate) aqueous solution and the uppermost spectrum refers to the KCl + surfactant contaminated coating, which was later rinsed with bi-distilled water.

bi-distilled water and characterized again in the spectrometer. The addition of a surfactant lowers the drop surface tension and in consequence enhances the surface wetting. Clear signals of the K2p, K2s and Cl2p contamination become visible on the spectrum. Detailed analysis of the C1s binding energy region (not shown) show clear evidence of organic molecule contamination. Additionally, the presence of sodium contamination at the 1071 eV binding energy was also found (not shown). The washing procedure restores the water repelling property. Clearly, the contamination can be removed by rinsing the superhydrophobic surface and the XPS result again displays the contamination free PTFE spectrum.

Figure 5 shows XPS scans in the C1s binding energy region obtained from BSA dipped superhydrophobic PTFE and BSA dipped common PTFE. These results show that the BSA aqueous solution contaminates common PTFE. A comparison of the spectra shows the peaks associated with C-C/C-H, C-O

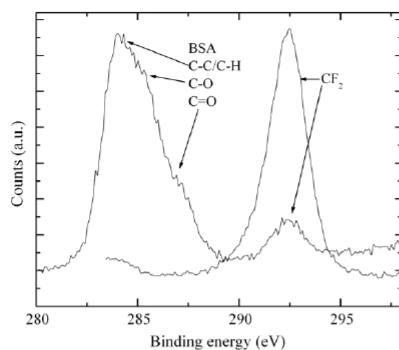


Figure 5. XPS detailed scans in the C1s region of the spectrum for a superhydrophobic PTFE coating dipped in a BSA aqueous solution and common PTFE dipped in the same solution.

and C=O bonds of the BSA molecules on common PTFE [20]. With BSA surface contamination the peak associated with CF₂ bonding of PTFE is strongly attenuated, as expected.

4. Discussion and conclusions

The XPS technique is one of the most important surface characterizations for chemical analysis. Typically 20 atomic monolayers at the surface are probed by the technique. The sensitivity for XPS is generally quoted at 0.3 at.% [22]. Thus, a contamination of a fraction of a monolayer at the surface can be detected [23].

We have employed the XPS technique to verify if aqueous solutions in contact with the superhydrophobic PTFE surface can leave chemical or biological contaminants on the surface. The surface is not smooth, as shown in figure 1, and the solution touches the salient tips. In principle this contact at the tips could leave measurable traces of the solutions on the coating.

The complete analysis of the XPS spectra shows no measurable contamination of superhydrophobic PTFE by aqueous solutions. Exceptions would probably be solutions with low surface tension, such as hot drops or surfactant-added solutions or either very viscous or sticky samples.

Additionally, our findings show that the contamination by ionic solutions can be removed from the superhydrophobic coating by simply rinsing it with distilled water.

The applicability of the electrosprayed superhydrophobic coating on multiplex or multi-assay chips seems very promising. Drops move on this surface easily. Since PTFE produces a non-reactive and a superhydrophobic surface with insulating properties, it is possible to combine permissive and non-permissive patterns to create analytical or biological devices suitable for enzymatic high-throughput screening [24], peptide microarrays [25] or tissue culture substrata for cellular engineering and therapy [26].

This particular polytetrafluoroethylene coating can be considered as an insulator in electrowetting on dielectric

(EWOD) devices. In its superhydrophobic form, PTFE can be used on chips where assays have to be conducted without cross-contamination. The cleaning of eventually contaminated chips for reuse can also be considered.

Acknowledgments

The authors thank DuPont do Brasil for the PTFE 30 fluoropolymer dispersion. Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR is acknowledged for the SEM images. Flexitec generously donated the FTO substrates.

References

- [1] Barthlot W and Nienhuis C 1997 *Planta* **202** 1–8
- [2] Quéré D 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 2495–532
- [3] Xiu Y, Zhu L, Hesty D W and Wong C P 2006 *Langmuir* **22** 9676–81
- [4] Roosjen A 2005 *The Use of Polymer Brush Coatings to Prevent Microbial Adhesion* (Enschede, NL: PrintPartners Ipskamp BV) (<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/medicine/2005/a.roosjen/thesis.pdf>)
- [5] Manz A, Graber N and Widmer H M 1990 *Sensors Actuators B* **1** 244–8
- [6] Fu A Y, Chou H-P, Spence C, Arnold H F and Quake R S 2002 *Anal. Chem.* **74** 2451–7
- [7] Kricka J L and Wilding P 2003 *Anal. Bioanal. Chem.* **377** 820–5
- [8] Shen K, Chena X, Guo M and Cheng J 2005 *Sensors Actuators B* **105** 251–8
- [9] Urbanski P J, Thies W, Rhodes C, Amarasinghe S and Thorsen T 2006 *Lab. Chip* **6** 96–104
- [10] Chabert M, Dorfman K D, de Cremoux P, Roeraade J and Viovy J-L 2006 *Anal. Chem.* **78** 7722–8
- [11] Fouillet Y and Achard J-L 2004 *C. R. Phys.* **5** 577–88
- [12] Ismagilov F R, Ng J M K, Kenis P J A and Whitesides G M 2001 *Anal. Chem.* **73** 5207–13
- [13] Dupuy M A, Lehmann S and Cristol J P 2005 *Clin. Chem. Lab. Med.* **43** 1291–302
- [14] Ling M M, Ricks C and Lea P 2007 *Expert. Rev. Mol. Diagn.* **7** 87–98
- [15] http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/h03234.pdf. Accessed 15 March 2007
- [16] <http://www.Flexitec.com.br>. Site accessed: 1 May 2007
- [17] Burkarter E, Saul K C, Thomazi F, Cruz N C, Roman S L and Schreiner W H 2007 *Surf. Coat. Technol.* **202** 194–8
- [18] Wu S 1971 *J. Polym. Sci. C* **34** 19–30
- [19] Crowther R J 2001 *The ELISA Guidebook. Methods in Molecular Biology* vol 149, ed J M Walkern (Totowa, NJ: Humana Press)
- [20] Beamson G and Briggs D 1992 *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta Database* (New York: Wiley)
- [21] Lugscheider E and Bobzin K 2001 *Surf. Coat. Technol.* **142–144** 755–60
- [22] Ratner B and Castner D 2005 *Electron spectroscopy for chemical analysis Surface Analysis, the Principal Techniques* ed J C Vickerman (New York: Wiley)
- [23] Chung Y-W 2001 *Practical Guide to Surface Science and Spectroscopy* (New York: Academic)
- [24] Goddard J P and Reymond J L 2004 *Curr. Opin. Biotechnol.* **15** 314–22
- [25] Salisbury C M, Maly D J and Ellman J A 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14868–70
- [26] Corey J and Feldman E L 2003 *Exp. Neurology* **184** S89–96

Anexo 4: Patente depositada II

Esta patente depositada em 04 de março de 2008, sob PI 0800800-0, visando proteger a autoria da invenção do processo do material aglutinador para separação entre substâncias oleosas e água. O título da patente é *“MATERIAL PROMOTOR DE AGLUTINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS OLEOSAS DISPERSAS, MISTURADAS OU EMULSIFICADAS EM ÁGUA.*

Anexo 5: Publicação 3

PHYSICS OF FLUIDS 22, 012102 (2010)

Spinning droplets on superhydrophobic surfaces

E. Burkarter, L. S. Berlim, W. H. Schreiner, and C. K. Saul
*Departamento de Física, Laboratório de Inovação e Tecnologia de Sensores,
Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná 81531-990, Brazil*

(Received 6 July 2009; accepted 25 November 2009; published online 6 January 2010)

The study of liquid droplets on solid surfaces is a well established research area. Static measurements include contact angle determinations which allow surface energy measurement. Dynamic measurements generally are reported on vibrating drops on mechanically or sonic driven surfaces. The general analysis of the physics of vibrating drops is complicated due to the internal degrees of freedom of the liquid and the stick or slip conditions at the liquid-solid contact line. Here we propose a simple and straightforward experimental method to measure the physical properties of droplets on highly hydrophobic surfaces. The first dynamic experiments of droplets on superhydrophobic surfaces are also reported. © 2010 American Institute of Physics.
[doi:10.1063/1.3290992]

I. INTRODUCTION

Liquid drops on solid surfaces have been studied for centuries. Static measurements led to the concept of contact angles and surface energy. Young equation is well suited to explain the intrinsic contact angle of liquids on smooth surfaces, but since surfaces are almost never smooth, very early, the difference between advancing and receding contact angles was introduced. The difference leads to the so-called contact angle hysteresis, whose complete theoretical description is still lacking.¹⁻⁸ The discussion is centered on two hypotheses. One explains the hysteresis based on surface imperfections and heterogeneities (see, e.g., Marmur),⁹ while the other uses irreversible thermodynamic interactions at the contact line to explain the difference.

Dynamic measurements of drops on moving surfaces or moving drops on static surfaces also constitute a well studied area. Most papers on this subject report on vibrating surfaces with emphasis on the drop dynamics. Several reports appeared on this subject,¹⁰⁻¹⁶ as well as on the study of sliding angles.¹⁷⁻²¹

The description of the so-called Lotus effect by Barthlott and Neinhuis²² in 1997 led to the establishment of a new research area on superhydrophobic surfaces. These surfaces characteristically present water contact angles well above 150° with a very low contact angle hysteresis. It is now well established that the Lotus effect, originally found on plant leaves, can be mimicked with technological surfaces which have a mixed micro/nanosurface structure.²³ Hundreds of papers appear each year on this topic.

Recently we reported on a superhydrophobic polytetrafluorethylene (PTFE) surface, which was deposited using the electrospray technique.²⁴ We reported on water contact angles above 170° and drop rolling angles at 2°, meaning that the contact angle hysteresis of these superhydrophobic PTFE coatings is indeed very low.

Nevertheless, we were puzzled by the fact that water drops moving freely on the superhydrophobic surface lost mechanical energy at a high rate. Friction seemed very low since the drops use to dance on the surface, but, for example,

a drop moving on a concave superhydrophobic hourglass surface stops with a few oscillations, which means that the drop is highly damped, despite the small contact angle hysteresis.

This observation led us to experiment with a superhydrophobic cup, where droplets move on a superhydrophobic racing track. A complete research on the literature showed that this type of experiment has not been reported to the best of our knowledge. This is understandable, since normal hydrophobic or hydrophilic surfaces cannot display the features which are reported here, because water drops would stick hopelessly to the racing track.

II. EXPERIMENTAL

The cup was machined out of a solid aluminum rod. The inner cylindrical side of the cup constitutes the racing track for the droplets. This racing track has a small concave curvature with a radius of 50 cm, to hold the droplets on track. We used a cup with 30 mm inner radius and 15 mm width.

Two types of superhydrophobic PTFE coatings were deposited on the racing track using two different spray coating techniques with quite distinct features. The first technique was already described in an earlier paper,²⁴ as electrospray on hot surfaces, and the complete description can be found there. In short, we electrosprayed a PTFE colloidal suspension, formerly named PTFE 30A by its manufacturer, DUPONT, and which goes now by the name PTFE 3859, but is the same suspension made by the same industry. The electrospray is performed using a hypodermal syringe with metallic needle at high electrical potential which electrostatic sprays a mist on a hot surface at 150 °C. The coating is afterward heat treated at 400 °C to remove surfactants, as well as to cure the deposit. This electrospray technique leads to superhydrophobic surfaces with contact angles above 170° and rolling angles of 2°, being far superior to the second technique.

The second spraying technique is simpler, but not as effective and controllable as electrospray, and is the well known as aerospray painting technique. We deposited the

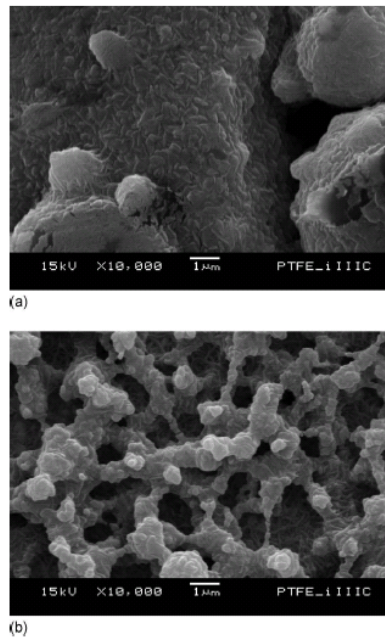


FIG. 1. Comparison of two spray coatings with SEM. (a) represents the aerospray and (b) represents the electrospray coating.

PTFE suspension using an aerograph with compressed air as the propellant. The depositions were also performed on hot surfaces at 150 °C. We therefore proceed by visual inspection, depositing a homogeneous and complete coating, moving the aerograph above the surface at a distance of approximately 20 cm. The characterization of contact angles on this type of coating after curing at 400 °C, using a Ramé-Hart 100 goniometer, leads to advancing angles of 150° and rolling angles of 7°.

Figures 1(a) and 1(b) show scanning electron microscopy (SEM) (JEOL Model JSM6360LV) pictures of the two coated surfaces. We note very distinct morphologies for the two spraying techniques. The electrosprayed coating shows a smoother surface with predominant nanostructures, while the aerosprayed coating is very rough, predominantly formed by microstructures.

The dynamical measurements were done with the cup fixed on a CNC lathe in a workshop, because we needed a mechanically stable machine with angular speed control. Therefore, the cup rotates on the lathe, constituting a vertical merry-go-round. Droplets with controlled volume were deposited on the cups racing track and the motion recorded with a 30 frame/s video camera with a macro. Additionally, a goniometer was fixed in front of the rotating cup to read the relevant experimental angles attained by the droplets at different conditions.

We changed the droplet viscosity adding small amounts of polyethylene glycol 200 (PEG200) to water. This polymer, with the formula $(\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH})$ and molecular mass of 200, is water soluble and has polar OH endings. Thus, PEG in suspension changes the viscosity of water without significant changes in density and surface tension of the droplet as a whole. Viscosity measurements were done using a Brookfield Model DV-III Rheometer.

III. SIMULATION

We have developed a simple empirical interactive model based on rigid body classical mechanics, which relies in two basic assumptions: the droplet is a perfect sphere and rolls on the superhydrophobic surface without slipping. Droplet properties such as radius r and density ρ are set, and based on these data, volume v and mass m were calculated. The inertia moment I of the sphere was calculated assuming that the sphere turns around the contact point according to the parallel axis theorem.

Before the simulation starts it is also necessary to define the time step. The size of the step is crucial for the simulation consistency and convergence. Higher angular speeds require smaller time steps to achieve reliable results. During our simulation we chose to use a time step of 10^{-4} s which leads to converging results for all angular speeds reported here.

After setting the cups final angular speed and initial acceleration values, the simulation starts. The initial droplet position is set at the bottom of the cup. The simulation starts calculating the surface forward displacement after a time step. The angular displacement of the droplet is assumed to be exactly the same as the cup as if they were bonded. After the droplet is displaced, the gravitational force actuation on its center of mass is calculated as well as the torque that makes the droplet roll backward. Based on the torque, the angular roll acceleration α of the droplet is calculated as

$$\alpha = \frac{\tau}{I} - \delta \omega_d,$$

where τ is the torque, δ is the dissipative factor, and ω_d is the angular speed of the droplet. The dissipative term is an *ad hoc* term and comes from the assumption that the droplet is liquid and does not roll as an absolutely rigid body as well as based on our real experiments. In a simple way we can assume that we deal with a sphere inside a shell, attached by intermolecular forces. We assume, as a working hypothesis, that the shell is not slipping on the solid surface. Then the dissipative force is associated with the linear shear speed between the inner sphere and the outer shell of the droplet. Then the dissipation can be assumed as proportional to the angular speed of the droplet.

Based on angular acceleration it is possible to determine its novel angular speed and from that, the angular displacement of the droplet rolling backward. This amount is subtracted from the initial displacement of the droplet, leading to the real droplet angular displacement and therefore its new angular position on the cup. By repeating the same procedure

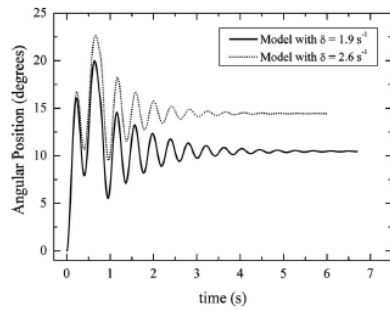


FIG. 2. Temporal behavior of the angular displacement of droplets using the simulation model for two different dissipation factors.

after each time step, the droplet will oscillate until it reaches its final angular position, which will be referred to as the settling angle from now on.

The model results show that the angular acceleration of the carousel does not affect the final angular position of the droplet, but it does affect the settling time to its final position. The stronger the acceleration, the faster the merry-go-round reaches its final angular speed, the longer the droplet takes to reach the settling angle and the wider the angular oscillation amplitude. During our simulations we chose a 30 rad/s^2 angular acceleration for the merry-go-round.

The simulation shows that both mass and size of the droplet do not affect the settling angle value. This is in agreement with the experiments.

Figure 2 presents the temporal behavior for two different droplets obtained by running the model with two realistic dissipation factors, obtained to reproduce the experimental data. Both curves were obtained with an angular acceleration of 30 rad/s^2 and a final angular speed of 220 rpm. The amplitude increase observed until about 1 s is associated with the initial acceleration of the merry-go-round until it reaches the final angular speed.

It is evident from the graphs that, as the dissipation factor increases, the oscillation amplitude decays faster, while the settling angle increases.

Of course, a more elaborate model would apply Navier-Stokes equations, assuming that the droplet is constituted by many onionlike shells, and even this would not describe the reality. Such a model would present great complexity and nonlinearity which is out of scope of our present paper.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

A whole lot of experiments were recorded to find out the physics of the moving liquid droplets. Several different aspects were addressed such as droplet sizes, different cup angular velocities, possible drag influence, sticking or slipping movement, oscillation analysis, internal liquid movements, viscosity influence, as well as energy dissipation.

To compare the liquid drop motion on superhydrophobic surfaces with other well-known textbook problem

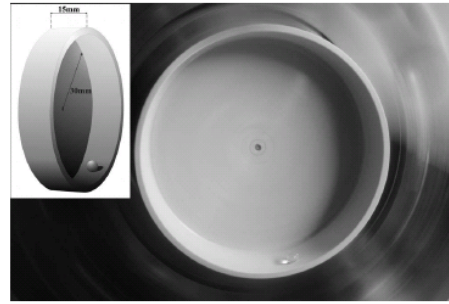


FIG. 3. A translational stable 3 mm water droplet rotating at 4000 rpm. The inset shows the cup geometry.

solutions,²⁵ we also include in this report the motion of a stainless steel ball bearing of the same size of the droplets on the uncoated aluminum race track.

A. Ball bearing motion on the racing track

The stainless steel ball bearing motion on the bare aluminum race track resembles the movement of a rigid sphere on a rigid vertical circular uniformly moving surface. The movement analysis of the video (see video_1) (Ref. 26) shows that the ball bearing oscillates like a pendulum around the lowest cup position after the initial acceleration. Energy losses in the bearing eventually stop the oscillation and finally the bearing rotates at the lowest circular position. The movement is initially oscillatory because in the ideal rigid sphere approximation the simultaneous force and torque balancing are impossible, and this is followed nearly by the real experiment. The motion is mass independent and can be described by a nonslip surface interlock due to static friction with very low energy dissipation. The real sphere, of course, suffers energy losses and the contact between bearing and cup is not a point and is never perfect.

B. Droplets on a superhydrophobic rotating cup

Figure 3 shows a photo of a stable 3 mm water droplet on the inner racing track of the cup, rotating at 200 rpm. Despite looking quiet, the outer shell of the droplet in this situation is rotating around its center of mass at 4000 rpm (see video_2).²⁶

Figure 4 shows graphically three different experiments of droplets on the carousel. The data correspond to droplets with different mass, racing on different superhydrophobic surfaces, as detailed in the figure inset. Despite different linear coefficients, the angular coefficients for all data sets are the same. Clearly the higher tangential speed of the superhydrophobic surface leads to a bigger angular displacement of the droplets. The evolution of the droplet settling position versus the angular speed proceeds in a linear fashion. This means that the energy dissipation within the droplet grows linearly with angular or tangential speed, being independent of the droplet mass or radius for the tested droplets. The

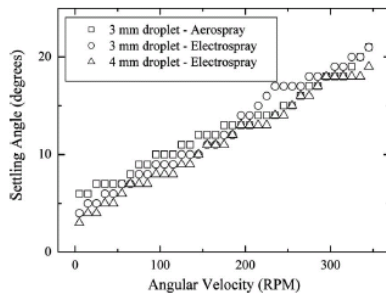


FIG. 4. A comparison of settling angles of droplets with different mass and on different superhydrophobic coatings vs angular velocity of the rotating cup.

exact quality of the superhydrophobic coating seems not to influence the outcome, that is, it is the liquid of the droplet which determines the experimental result.

C. Drag influence

Since the angular displacement of the droplets could hypothetically arise due to the drag of the rotating race track on the surrounding air, we tested this hypothesis and inserted a fixed small nontouching barrier in front of the rotating droplet on the circulating cup. The motion recording showed no noticeable influence of this supposed air drag on the droplet.

D. Viscosity influence

The experiments shown graphically on Fig. 4 led us to suppose that the main dissipative force in our experiment is the droplet viscosity. Figure 5 shows the experimental results of a comparison of the settling angles of droplets to two different viscosities, namely, 1.05 and 1.49 mPa s. These results show different angular displacements for the same angular speeds. The straight line fittings on the experimental points were done using simulations with two different energy dissipation inputs, δ of 1.9 and 2.6 s⁻¹, respectively. The linear coefficient for the experimental graphs is clearly not zero due to the hysteresis effect and this had to be used as an *ad hoc* input for the simulation.

A word of caution is due at this point: this linear relationship is valid and confirmed experimentally as well as with the simulation for angles typically below 30°, where the angle and its sine do not diverge substantially.

E. Stick or slip

This is an old issue concerning droplet movement on surfaces. To see what happens on a superhydrophobic surface, we gently introduced some glitter to the droplet and recorded the resulting movement at several rotational speeds (see video_3 and video_4).²⁶ The video recordings show that the outer skin of the droplets apparently rolls, inducing a rolling motion to the whole droplet. We were not able to observe macroscopic slipping, but it might be present. Very interesting in those video recordings is the fact that several

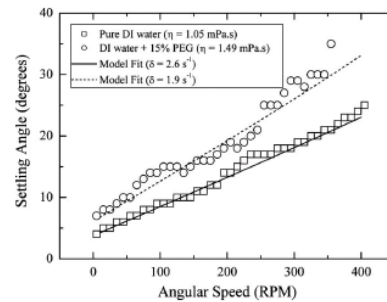


FIG. 5. A comparison of droplet settling angle vs cup angular speed for droplets with different viscosities. Open squares: pure water, $\eta=1.05$ mPa s; open diamonds: water plus 15% PEG, $\eta=1.49$ mPa s. The straight lines come from our simulations and not from best fits. The linear fittings were performed using the model results for dissipation factors δ of 1.9 and 2.6 s⁻¹, respectively.

rotational modes are excited within the droplets, and many are orthogonal to the axis of the rotating cup (see video_5 and video_6).²⁶

V. DISCUSSION AND CONCLUSION

The idea of using a superhydrophobic rotating cup led to several experimental findings on the movement of water drops which were not accessible by earlier experiments. Part of the mechanical energy is dissipated within the liquid and the net effect of this dissipation is a settling angle which grows with increasing carousel speed. We are dealing after the initial oscillating transient with rotating drops which are resting in the translational sense. The outer skin of the liquid rolls on the solid surface but internal degrees of freedom allow different movements within the droplet. A recent paper by Ibert *et al.*²⁷ predicts slipping lengths up to 200 μ m for optimized superhydrophobic surfaces. We think that our setup might be useful to show these micron-sized slipping movements with more elaborate optical techniques to be tested in the future.

We found rotational modes whose axes were completely unparallel to the axis of the rotating cup. Generally, we find that the energy dissipation within the droplets depends on the viscosity of the liquid. This is supported experimentally as well as by simulation by us and is in accordance with the findings of Tsekov *et al.*¹⁴

Despite its simplicity, the above described simulation model results present an excellent agreement with experimental data. Our simulation, together with our experiments, can also be used to calculate the energy dissipation within the droplets. We find that, e.g., for a 2 mm droplet on the cup at 200 rpm in the final steady state, the wasted mechanical power could account for a 10⁻³ °C/s temporal temperature increase. Since the droplet is in contact with the solid surface, no temperature increase due to these experiments is expected. The main energy dissipation occurs while droplets accelerate, and not in a steady rotational mode.²⁸

We think that several other new experiments could be performed using this experimental setup. Special care has to be taken with the mechanical device which drives the cup. We could only perform good experiments using a high quality CNC lathe, because simpler lathe models introduced false vibrations which led to false droplet oscillations. Dynamically balanced supports should also improve the quality of the experiments.

Clearly this type of experiment can be used to analyze and describe with realism, e.g., dynamic contact angles, rotating droplet forms, and acting forces.

High speed video cameras could extend our findings to unexplored temporal regions. One has to remember that we are capable of producing translation fixed but otherwise rotating drops, which leads to the possibility of detailed studies of movements within drops. Indeed, experiments like those described by Aussillous and Quéré²⁹ could be realized in a more controlled way on high speed machines or on angularly accelerating racing tracks. So far we have not seen the interesting donut or peanut forms reported by the French scientists. Additionally, optical techniques like laser Doppler anemometry could be used to describe with precision the movements of the liquid within the droplets.

Finally, we also could foresee a use for this experimental setup to establish a dynamic mixing reaction chamber for small sample chemistry and biological experiments. As we have already shown, the PTFE superhydrophobic surface is not contaminated by and does not contaminate water droplets or aqueous solutions.³⁰ Thus, this setup could be used for noncontamination mixing of small aqueous volumes or "contactless" cell growth.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), a Brazilian government agency.

- ¹C. W. Extrand, "A thermodynamic model for contact angle hysteresis," *J. Colloid Interface Sci.* **207**, 11 (1998).
- ²C. W. Extrand and Y. Kumagai, "An experimental study of contact angle hysteresis," *J. Colloid Interface Sci.* **191**, 378 (1997).
- ³R. E. Johnson, Jr., and R. H. Dettre, "Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface," *J. Phys. Chem.* **68**, 1744 (1964).
- ⁴R. H. Dettre and R. E. Johnson, "Contact angle hysteresis. IV. Contact angle measurements on heterogeneous surfaces," *J. Phys. Chem.* **69**, 1507 (1965).
- ⁵B. Krasovitski and A. Marmur, "Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate," *Langmuir* **21**, 3881 (2005).
- ⁶C. N. C. Lam, R. H. Y. Ko, L. M. Y. Yu, A. Ng, D. Li, M. L. Hair, and A. W. Neumann, "Dynamic cycling contact angle measurements: Study of

- advancing and receding contact angles," *J. Colloid Interface Sci.* **243**, 208 (2001).
- ⁷W. Li and A. Amirfazli, "Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis," *Adv. Colloid Interface Sci.* **132**, 51 (2007).
- ⁸G. McHale, N. Shirtcliffe, and M. Newton, "Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces," *Langmuir* **20**, 10146 (2004).
- ⁹A. Marmur, "Contact angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces," *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 40 (1994).
- ¹⁰A. Hamraoui, K. Thuresson, T. Nylander, and V. Yaminsky, "Can a dynamic contact angle be understood in terms of a friction coefficient?" *J. Colloid Interface Sci.* **226**, 199 (2000).
- ¹¹M. N. Popescu, J. Ralston, and R. Sedev, "Capillary rise with velocity-dependent dynamic contact angle," *Langmuir* **24**, 12710 (2008).
- ¹²T. H. Muster, "Dynamic contact angle measurement on materials with an unknown wet perimeter," *Int. J. Pharm.* **282**, 189 (2004).
- ¹³M. de Ruijter, P. Kölsch, M. Voué, J. Coninck, and J. P. Rabe, "Effect of temperature on the dynamic contact angle," *Colloids Surf., A* **144**, 235 (1998).
- ¹⁴R. Tsekov, H. Matsumura, K. Kawasaki, and M. Kambaraz, "Effects of dissipation on contact angle measurements using a dynamic method," *J. Colloid Interface Sci.* **233**, 136 (2001).
- ¹⁵L. M. Pismen and B. Y. Rubinstein, "Kinetic slip condition, van der Waals forces, and dynamic contact angle," *Langmuir* **17**, 5265 (2001).
- ¹⁶B. Lavi and A. Marmur, "The exponential power law: Partial wetting kinetics and dynamic contact angles," *Colloids Surf., A* **250**, 409 (2004).
- ¹⁷P. Roura and J. Fort, "Comment on 'Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces'," *Langmuir* **18**, 566 (2002).
- ¹⁸A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, "Liquid drops on vertical and inclined surfaces. I. An experimental study of drop geometry," *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 556 (2004).
- ¹⁹A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, "Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces," *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 841 (2006).
- ²⁰N. Yoshida, Y. Abe, H. Shigeta, A. Nakajima, H. Ohsaki, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "Sliding behavior of water droplets on flat polymer surface," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 743 (2006).
- ²¹E. Pierce, F. J. Carmona, and A. Amirfazli, "Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments," *Colloids Surf., A* **323**, 73 (2008).
- ²²W. Barthlott and C. Neinhuis, "The purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces," *Planta* **202**, 1 (1997).
- ²³X.-M. Li, D. Reinholdt, and M. Crego-Calama, "What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces," *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1350 (2007).
- ²⁴E. Burkarter, C. K. Saul, F. Thomazi, N. C. Cruz, L. S. Roman, and W. H. Schreiner, "Superhydrophobic electrosprayed PTFE," *Surf. Coat. Technol.* **202**, 194 (2007).
- ²⁵J. B. Marion and S. T. Thornton, *Classical Mechanics of Particles and Systems*, 5th ed. (Thomson, New York, 2004).
- ²⁶See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3290992> for videos.
- ²⁷C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet, "Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries," *Phys. Fluids* **19**, 123601 (2007).
- ²⁸C. Asavatesanupap and S. S. Sadhal, "Transient dynamics of a rotating spherical liquid drop," *J. Eng. Math.* **64**, 251 (2009).
- ²⁹P. Aussillous and D. Quéré, "Liquid marbles," *Nature (London)* **411**, 924 (2001).
- ³⁰E. Burkarter, C. K. Saul, F. Thomazi, N. C. Cruz, S. M. Zanata, L. S. Roman, and W. H. Schreiner, "Electrosprayed superhydrophobic PTFE: A non-contaminating surface," *J. Phys. D* **40**, 7778 (2007).